NGUYỄN ĐÌNH HUỀ

GIÁO TRÌNH HÓA LÍ

TẬP HAI

NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC HÓA HỌC



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

NGUYỄN ĐÌNH HUỀ

GIÁO TRÌNH HÓA LÍ

TẬP HAI

NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC HÓA HỌC

(Tái bản lần thứ ba)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

CHƯƠNG VII

ĐẶC TRƯNG CHUNG CỦA DUNG DỊCH HỖN HỢP KHÍ

A - ĐẠI CƯƠNG VỀ DUNG DỊCH

§1. ĐỊNH NGHĨA DUNG DỊCH

Dung dịch là những *hệ đồng thể, bền nhiệt động,* gồm không ít hơn hai chất ở *trạng thái phân tán phân tử* và thành phần có thể *biến thiên liên tục* trong những giới hạn xác định.

Mỗi dung dịch là một *pha*. Nếu bỏ qua những hiệu ứng bề mặt và tác dụng của những trường ngoài (trọng trường, điện trường, từ trường) thì đối với mỗi dung dịch ở trạng thái cân bằng, thành phần và các thuộc tính vĩ mô của nó là *hoàn toàn giống nhau (đồng nhất)* ở khắp mọi điểm.

Trong dung dịch, các chất ở trạng thái *phân tán phân tử*, tức là ở dưới dạng *từng tiểu phân* (phân tử, nguyên tử hay ion) riêng rẽ, hoặc ở dưới dạng những nhóm nhỏ gồm một số ít các tiểu phân đó.

Trước kia, hệ keo cũng gọi là "*dung dịch keo*", nhưng đó là *dung dịch giả*, vì hệ keo là những hệ *vi dị thể* chứ không phải là hệ đồng thể, ngoài ra hệ keo thường không bền nhiệt động, có xu hướng biến đổi theo thời gian. Còn dung dịch định nghĩa như trên là *dung dịch thật* (dung dịch chính thức).

Những chất cao phân tử có thể hình thành dung dịch thật với dung môi này và dung dịch keo với dung môi kia. Thí dụ, cao su thiên nhiên tan trong benzen cho dung dịch thật nhưng tan trong nước thì cho dung dịch keo (latếch). Khi dung dịch cao phân tử là

dung dịch thật thì chúng cũng tuân theo những quy luật nhiệt động như các dung dịch thông thường của những chất có phân tử thấp. Dĩ nhiên, chúng còn có những thuộc tính đặc thù riêng, gắn liền với kích thước phân tử lớn của chất tan.

Định nghĩa trên về dung dịch không hạn chế dung dịch phải là ở thể lỏng. Tùy theo trạng thái tập hợp của pha (khí, lỏng hay rắn), ta có những loại dung dịch khí, dung dịch lỏng và dung dịch rắn.

Nói chung ở áp suất không cao lắm, các khí luôn luôn có thể hoà tan không hạn chế vào nhau và do đó, về nguyên tắc, các hỗn hợp khí cân bằng đều là *dung dịch khí*.

Dung dịch rắn (cũng gọi là *tinh thể tạp hợp)* được hình thành khi các cấu tử chỉ tạo nên một pha rắn duy nhất. Dung dịch rắn thường chỉ tồn tại trong những vùng nồng độ xác định, tuy cũng có một số cặp chất như vàng và bạc, hoặc đồng và vàng v.v... có thể hoà tan vào nhau ở thể rắn theo bất kì tỉ lệ nào. Dung dịch rắn được hình thành trong sự kết tinh từ những hỗn hợp lỏng những cấu tử của chúng.

Đối với *dung dịch lỏng,* người ta phân biệt dung dịch chất khí trong chất lỏng, chất rắn trong chất lỏng và chất lỏng trong chất lỏng. Có thể không một chất đầu nào ở thể lỏng. Thí dụ có thể được dung dịch nước của NaCl bằng cách trộn nước đá với tinh thể NaCl.

Cùng một dung dịch có thể thu được từ nhiều chất đầu khác nhau. Thí dụ dung dịch nước của axit sunfuric có thể điều chế từ H_2SO_4 và H_2O hoặc từ SO_3 và H_2O. Do đó việc chọn những chất nào làm cấu tử của dung dịch có thể là tùy ý. Nhưng trong số 3 chất H_2O, SO_3, H_2SO_4 thì chỉ 2 là độc lập. Đó là số tối thiểu những chất hợp phần mà từ đó có thể thu được dung dịch axit sunfuric có thành phần bất kì. Số chất hợp phần độc lập là *số cấu tử của hệ*. Đó mới là con số quan trọng trong nhiệt động lực học.

Thường thì cấu tử nào có mặt trong dung dịch với lượng lớn nhất so với các cấu tử khác thì gọi là *dung môi* còn các cấu tử kia gọi là *chất tan.*

Đối với dung dịch chất khí hay chất rắn trong chất lỏng, người ta thường coi chất lỏng là dung môi vì chất khí hay chất rắn chỉ hoà tan có hạn vào dung môi. Ngay khi chất khí hay chất rắn hoà tan với lượng

tương đối lớn trong chất lỏng làm cho lượng tương đối của chất lỏng trở thành bé hơn, người ta vẫn tiếp tục coi chất lỏng là dung môi.

Dưới đây, ta sẽ nghiên cứu ưu tiên *dung dịch 2 cấu tử*, thứ nhất vì đó là dung dịch đơn giản nhất về số lượng cấu tử, thứ hai vì nhiều quy luật thu được có thể mở rộng cho dung dịch nhiều cấu tử hơn.

§ 2. THÀNH PHẦN DUNG DỊCH

Một trong những đặc trưng quan trọng của dung dịch là thành phần của nó. *Thành phần định tính* cho biết về bản chất các cấu tử của dung dịch, còn *thành phần định lượng* cho biết mỗi cấu tử được chứa trong dung dịch với những *nồng độ* tức là những lượng tương đối là bao nhiêu, những đại lượng này, cùng với nhiệt độ và áp suất, là những tham số nhiệt động cơ bản của dung dịch. Có nhiều cách biểu thị nồng độ các cấu tử của dung dịch, nói chung có thể chia làm hai loại : một loại quy lượng của cấu tử về một lượng xác định của dung dịch, loại thứ hai quy lượng của cấu tử về một lượng xác định của dung môi nguyên chất.

Giả thử ở T, p đã cho, một khối lượng G gam dung dịch, chiếm thể tích V, chứa những cấu tử 1, 2, ..., i..., có khối lượng g_1, g_2,... g_i..., có thể tích ở dạng nguyên chất là V_1, V_2..., V_i..., số mol các cấu tử là n_1, n_2..., n_i..., dĩ nhiên $n_i = g_i/M_i$, ở đây M_i là khối lượng phân tử của i. Khối lượng dung dịch là $G = \Sigma g_i$.

Người ta quy ước gọi 1 *mol dung dịch* là lượng dung dịch trong đó tổng số mol các cấu tử bằng 1 ($\Sigma n_i = 1$). *Khối lượng mol trung bình* của dung dịch là :

$$\overline{M} = \frac{n_1M_1 + n_2M_2 + ...}{\Sigma n_i} = \frac{\Sigma n_i M_i}{\Sigma n_i} \qquad \text{(VII.1)}$$

Bây giờ xét những cách biểu thị nồng độ của các cấu tử.

1. Lượng cấu tử quy về một lượng xác định dung dịch

1) Phần mol x_i (thường cũng kí hiệu là y_i hoặc N) của cấu tử i là tỉ số giữa số mol n_i của nó với tổng số mol Σn_i của các cấu tử trong dung dịch :

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + ...} = \frac{n_i}{\Sigma n_i} \quad (VII.2)$$

Có thể nói phần mol x_i là số mol của i trong 1 mol dung dịch. Dĩ nhiên ta có :

$$\Sigma x_i = x_1 + x_2 + ... = \frac{n_1}{\Sigma n_i} + \frac{n_2}{\Sigma n_i} + ... = \frac{\Sigma n_i}{\Sigma n_i} = 1 \quad (VII.3)$$

do đó :

$$\Sigma dx_i = 0 \quad (VII.4)$$

Đặc biệt, đối với dung dịch 2 cấu tử :

$$x_1 + x_2 = 1 \text{ ; } x_1 = 1 - x_2 \text{ ; } dx_1 = -dx_2 \quad (VII.5)$$

Từ (VII.1) suy ra khối lượng mol trung bình của dung dịch :

$$\overline{M} = \frac{n_1}{\Sigma n_i} M_1 + \frac{n_2}{\Sigma n_i} M_2 + ... = x_1M_1 + x_2M_2 + ... = \Sigma x_iM_i \quad (VII.1a)$$

2) Phần trăm mol của i là :

$$100x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i} . 100 \quad (VII.6)$$

3) Phần khối lượng W_i là khối lượng của i trong đơn vị khối lượng của dung dịch :

$$W_i = \frac{g_i}{\Sigma g_i} = \frac{g_i}{G} \quad (VII.7)$$

Dĩ nhiên $\Sigma W_i = 1$

4) Phần trăm khối lượng của i là khối lượng của i trong 100 đơn vị khối lượng của dung dịch :

$$100W_i = \frac{g_i}{\Sigma g_i} . 100 \quad (VII.8)$$

Nó bằng số gam của i trong 100 gam dung dịch. Thí dụ dung dịch axit axetic 5% là dung dịch chứa 5 gam axit axetic nguyên chất trong 100 gam dung dịch.

5) Phần thể tích φ_i là thể tích của i nguyên chất tính đối với 1 đơn vị thể tích dung dịch :

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V} \tag{VII.9}$$

6) Phần trăm thể tích của i là :

$$100\varphi_i = \frac{V_i}{V} . 100 \tag{VII.10}$$

Nó bằng số cm^3 i nguyên chất trong $100cm^3$ dung dịch.

Độ mạnh của rượu trong các hỗn hợp nước rượu được biểu thị theo cách đó. Thí dụ rượu 90^o là hỗn hợp chứa $90cm^3$ rượu nguyên chất trong $100cm^3$ hỗn hợp nước rượu.

7) Nồng độ mol - thể tích C_i là số mol i trong 1 đơn vị thể tích dung dịch :

$$C_i = \frac{n_i}{V} \tag{VII.11}$$

Khi chọn đơn vị thể tích là lít thì C_i là nồng độ mol/lít. Đối với dung dịch 2 cấu tử, nếu 1 lít dung dịch chứa 1 mol chất tan, dung dịch gọi là dung dịch 1 mol, kí hiệu là 1M. Dung dịch 2M chứa 2 mol chất tan trong 1 lít dung dịch.

8) Nồng độ nguyên chuẩn là số đương lượng gam của i trong 1 lít dung dịch. Thí dụ, dung dịch có độ nguyên chuẩn 0,1N chứa 0,1 đương lượng gam chất tan i trong 1 lít dung dịch.

2. Lượng cấu tử quy về một lượng xác định dung môi

9) Nồng độ molan m_i là số mol của i trong 1000 gam dung môi (dung môi là cấu tử 1) :

$$m_i = \frac{n_i}{g_1} . 1000 = \frac{n_i 1000}{n_1 M_1} = \frac{x_i 1000}{x_1 M_1} \tag{VII.12}$$

Đối với dung dịch rất loãng, $x_1 \approx 1$, do đó có sự tỉ lệ giữa m_i và x_i :

$$m_i \approx \frac{1000}{M_1} x_i \qquad \text{(VII.13)}$$

Ghi chú. Nồng độ được dùng nhiều nhất trong lí thuyết là *nồng độ phần mol x_i*, thứ nhất vì nhiều thuộc tính của dung dịch được biểu thị ở dạng đơn giản nhất khi dùng số tương đối các phân tử, thứ hai vì nồng độ đó không phụ thuộc vào thể tích và nhiệt độ.

Nồng độ molan m_i cũng không phụ thuộc vào T và V, do đó cũng thường được dùng đối với dung dịch loãng, khi sự phân biệt giữa dung môi và chất tan là rõ ràng.

3. Liên hệ giữa những nồng độ c, x và m đối với dung dịch 2 cấu tử

Khi chuyển từ c sang x hay m và ngược lại thì cần biết khối lượng riêng hoặc tỉ khối (cũng gọi là mật độ) của dung dịch.

1) Liên hệ giữa m_2 và x_2. Từ (VII.12) suy ra :

$$m_2 = \frac{1000x_2}{M_1 x_1} = \frac{1000x_2}{M_1(1-x_2)} \qquad \text{(VII.14)}$$

2) Liên hệ giữa c_2 và x_2. Thể tích dung dịch là V lít hoặc V.1000ml, có khối lượng $G = g_1 + g_2$ gam. Khối lượng riêng ρ của dung dịch, tức là số gam của 1ml dung dịch là :

$$\rho = \frac{g_1 + g_2}{V.1000} \text{ và } \frac{1}{V} = \frac{1000\rho}{g_1 + g_2} = \frac{1000\rho}{n_1 M_1 + n_2 M_2} \qquad \text{(VII.15)}$$

từ đó

$$c_2 = \frac{n_2}{V} = \frac{1000\rho n_2}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = \frac{1000\rho x_2}{x_1 M_1 + x_2 M_2}$$

Nhưng $x_1 = 1 - x_2$, vậy :

$$c_2 = \frac{1000\rho x_2}{M_1 + (M_2 - M_1)x_2} \qquad \text{(VII.16)}$$

3) Liên hệ giữa m_2 và c_2. 1 lít dung dịch, tức là 1000ρ gam dung dịch chứa M_2c_2 gam cấu tử 2. Vậy $(1000\rho - M_2c_2)$ gam dung môi chứa c_2 mol cấu tử 2. Do đó số mol cấu tử 2 trong 1000 gam dung môi, tức là độ molan m_2 là :

$$m_2 = \frac{1000c_2}{1000\rho - M_2c_2} \qquad \text{(VII.17)}$$

4) Trường hợp dung dịch rất loãng. Những hệ thức trên cho thấy không có sự tỉ lệ giữa m_2 và x_2, giữa c_2 và x_2, giữa m_2 và c_2. Chỉ đối với *dung dịch rất loãng* (khi $x_2 \to 0$; $1 - x_2 \to 1$), những nồng độ đó mới tỉ lệ với nhau :

$$m_2 = \frac{1000}{M_1}x_2 \text{ hoặc } x_2 = \frac{M_1}{1000}m_2 \qquad \text{(VII.18)}$$

$$c_2 = \frac{1000\rho}{M_1}x_2 \text{ hoặc } x_2 = \frac{M_1}{1000\rho}c_2 \qquad \text{(VII.19)}$$

Đối với (VII.17) có thể bỏ qua M_2c_2 ở mẫu số vì nó rất bé so với 1000ρ, do đó :

$$m_2 = \frac{c_2}{\rho} \text{ hoặc } c_2 = \rho m_2 \qquad \text{(VII.20)}$$

Nếu dung môi là *nước* thì khối lượng riêng của dung dịch rất loãng thực tế là khối lượng riêng của nước gần như nguyên chất, tức là $\rho \approx 1$ trong điều kiện thường, khi đó :

$$m_2 = c_2 = \frac{1000}{M_1}x_2 = \frac{1000}{18,016}x_2 = 55,51x_2 \qquad \text{(VII.21)}$$

Bảng VII-1

Liên hệ giữa c_2, m_2 và x_2 đối với dung dịch 2 cấu tử

	c_2	m_2	x_2
c_2	c_2	$\frac{1000\rho m_2}{1000+M_2m_2}$	$\frac{1000\rho x_2}{M_1+(M_2-M_1)x_2}$
m_2	$\frac{1000c_2}{1000\rho-M_2c_2}$	m_2	$\frac{1000x_2}{M_1(1-x_2)}$
x_2	$\frac{M_1c_2}{1000\rho-(M_2-M_1)c_2}$	$\frac{M_1m_2}{1000+M_1m_2}$	x_2

B - ĐẠI LƯỢNG MOL RIÊNG PHẦN

§ 3. ĐỊNH NGHĨA VÀ THUỘC TÍNH CỦA ĐẠI LƯỢNG MOL RIÊNG PHẦN

1. Định nghĩa

Mọi thuộc tính khuếch độ X (như V, S, U, H, G, C_p, v.v...) của dung dịch đều có thể biểu thị là hàm của T, p và của số mol $n_1, n_2,..., n_i$ của các cấu tử trong dung dịch :

$$X = X(T, p, n_1, n_2,..., n_i, ...)$$

Vi phân toàn phần của X là :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T,N} dp + \Sigma\left[\left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} dn_i\right]$$

Chỉ số N ở chân có nghĩa là thành phần dung dịch hoàn toàn không đổi, còn chỉ số n_j ở chân có nghĩa là số mol các cấu tử j (≠ i) không đổi, trừ cấu tử i đang xét có số mol thay đổi. Ở T, p const, ta có :

$$dX_{T,p} = \Sigma\left[\left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} dn_i\right] \quad \text{(VII.22)}$$

Liuyt (G.N. Lewis) (1907) gọi những đạo hàm riêng $\partial X/\partial n_i$ là *giá trị mol riêng phần* của đại lượng X của dung dịch đối với cấu tử i của dung dịch và kí hiệu là $\overline{X_i}$:

$$\overline{X_i} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \quad \text{(VII.23)}$$

do đó, (VII.22) trở thành :

$$dX_{T,p} = \Sigma\left(\overline{X_i} dn_i\right) \quad \text{(VII.24)}$$

Ghi chú. Thế đẳng áp (hay hàm Gipxơ) mol riêng phần $\overline{G}_i$ của cấu tử i không gì khác là thế hoá học μ_i của nó (xem Ch.V, §6) hệ thức (V.49) :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \overline{G}_i$$

Trong số tất cả các đại lượng mol riêng phần thì chỉ duy nhất $\overline{G}_i$ mới đồng nhất với thế hoá học μ_i của cấu tử i, còn các đại lượng mol riêng phần khác như $\overline{U}_i, \overline{H}_i, \overline{F}_i$, v.v... thì không có đặc tính đó. Chỉ việc so sánh định nghĩa về thế hoá học và về đại lượng mol riêng phần là thấy rõ. Thí dụ :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} \neq \overline{U}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$$

Chỗ khác nhau cơ bản là theo định nghĩa của Liuyt thì *đại lượng mol riêng phần bao giờ cũng xác định ở T, p const* còn đối với thế hoá học μ_i, nó là đạo hàm riêng của một hàm đặc trưng U, H, F hay G theo số mol của i khi cặp tham số được giữ cố định là cặp những biến tự nhiên của hàm đặc trưng ấy. Chỉ đối với hàm Gipxơ G thì cặp tham số này mới là T, p.

2. Ý nghĩa vật lí

1) Để dễ hiểu, ta xét *thể tích mol riêng phần* $\overline{V}_i$. Khái niệm này được đưa ra là vì nói chung thể tích V của dung dịch không bằng tổng thể tích của các cấu tử riêng rẽ của nó (ở dạng nguyên chất). Thí dụ ở p = 1bar và t = 25°C, nếu trộn 100 ml rượu etylic nguyên chất với 100ml nước nguyên chất thì thể tích của dung dịch thu được không bằng 100 + 100 = 200ml mà chỉ bằng có chừng 190 ml. Cũng vậy, khi clorofoc (lỏng) và ete (lỏng) trộn vào nhau thì có sự co thể tích. Trái lại khi hoà tan etyl iodua với etyl axetat thì có sự tăng thể tích. Độ biến thiên thể tích do sự trộn các cấu tử vào nhau gây ra phụ thuộc vào lượng tương đối của chúng lúc trộn.

Về thực chất, thể tích mol riêng phần $\overline{V}_i$ của cấu tử i cho biết thể tích V của dung dịch biến thiên bao nhiêu khi thêm 1 mol i vào một lượng rất lớn dung dịch có thành phần đã cho, lượng rất lớn được hiểu là sao cho thành phần của dung dịch thực tế có thể coi như không đổi khi thêm 1 mol i vào, ở T, p const. Thí dụ thể tích 1 mol metanol nguyên

chất là $V_2^o = 40{,}5cm^3$. Nếu thêm 1 mol metanol đó vào một lượng rất lớn dung dịch nước metanol có thành phần metanol $x_2 = 0{,}2$ thì thể tích V của dung dịch đó chỉ tăng thêm có 37,7 cm^3 chứ không tăng thêm $40{,}5cm^3$. Ta nói thể tích mol riêng phần của metanol là $\overline{V}_2 = 37{,}7\ cm^3$ đối với dung dịch có thành phần $x_2 = 0{,}2$ đã cho. Đối với dung dịch có thành phần khác thì $\overline{V}_2$ sẽ nhận những giá trị khác.

Nói chung, thể tích mol riêng phần $\overline{V}_i$ của i trong dung dịch khác với thể tích mol V_i^o của i nguyên chất ở cùng T, p và cùng trạng thái tập hợp như dung dịch (nếu là dung dịch lỏng thì phải lấy i nguyên chất ở trạng thái lỏng). Chỉ trong một số trường hợp đặc biệt $\overline{V}_i$ mới bằng V_i^o . Nếu $\overline{V}_i = V_i^o$ đối với mọi i thì dung dịch được hình thành từ các cấu tử nguyên chất không có biến thiên thể tích ; thể tích dung dịch sẽ bằng đúng tổng thể tích các cấu tử nguyên chất. Đó là trường hợp *dung dịch lí tưởng, dung dịch đều hoà* (Hildebrand, 1929), *dung dịch nửa lí tưởng* (Guggenheim) v.v...

Nhưng trong trường hợp chung, $\overline{V}_i \neq V_i^o$, $\Delta\overline{V}_i = \overline{V}_i - V_i^o \neq 0$ và $\Delta V^M = \Sigma n_i\,\Delta\overline{V}_i \neq 0$, nghĩa là dung dịch được hình thành từ các cấu tử nguyên chất có biến thiên thể tích. Khi đó thể tích không có cộng tính.

ΔV^M gọi là *thể tích trộn*. Nó là biến thiên thể tích của dung dịch gây ra do sự hỗn hợp, sự trộn các cấu tử vào nhau ở *T*, p const và có cùng trạng thái tập hợp như dung dịch.

2) Nói chung, *đại lượng trộn* ΔX^M là hiệu giữa giá trị của X đối với hệ sau khi trộn các cấu tử và giá trị của X trước khi trộn các cấu tử ở T, p const và có cùng trạng thái tập hợp như dung dịch.

$$\Delta X^M = \Sigma n_i\overline{X}_i - \Sigma n_i X_i^o = \Sigma n_i\,\Delta X_i \qquad \text{(VII.25)}$$

Khi $\Delta X^M = 0$, X có cộng tính ; khi $\Delta X^M \neq 0$, không có cộng tính.

3) Cuối cùng, cần chú ý là *các đại lượng mol riêng phần đều là đại lượng cường độ* bởi vì bất luận đại lượng khuếch độ nào khi quy về một đơn vị khối lượng (mol hay gam) cũng đều trở thành đại lượng cường độ.

3. Một số thuộc tính và hệ thức cơ bản của đại lượng mol riêng phần

1) Ứng dụng của hàm thuần nhất. Tất cả các đại lượng khuếch độ X của dung dịch ở T, p const, đều là hàm thuần nhất bậc nhất đối với số mol $n_1, n_2, ... n_i ...$ của các cấu tử trong dung dịch (xem Ch.V.§6) :

$$X(kn_1, kn_2, ...) = kX(n_1, n_2, ...)$$

Do đó, theo định lí Ơle (V.52) ta có :

$$X(n_1, n_2, ...) = n_1 \frac{\partial X}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial X}{\partial n_2} + ... = \Sigma n_i \frac{\partial X}{\partial n_i}$$

tức là ở T, p const :

$$X = n_1 \overline{X}_1 + n_2 \overline{X}_2 + ... = \Sigma n_i \overline{X}_i \quad \text{(VII.26)}$$

Áp dụng (VII.26) cho X là V, S, U, H, F, G, C_p của dung dịch ta được :

$$V = \Sigma n_i \overline{V}_i \qquad F = \Sigma n_i \overline{F}_i$$

$$S = \Sigma n_i \overline{S}_i \qquad G = \Sigma n_i \overline{G}_i = \Sigma n_i \mu_i \quad \text{(VII.27)}$$

$$U = \Sigma n_i \overline{U}_i \qquad C_p = \Sigma n_i \overline{C}_{pi}$$

$$H = \Sigma n_i \overline{H}_i$$

Nếu chia mỗi số hạng trong (VII.26) với tổng số mol Σn_i trong dung dịch sẽ được biểu thức đối với 1 mol dung dịch :

$$X = x_1 \overline{X}_1 + x_2 \overline{X}_2 + ... = \Sigma x_i \overline{X}_i \quad \text{(VII.28)}$$

ở đây X là đại lượng khuếch độ của 1 mol dung dịch.

Ghi chú : Đối với dung dịch 2 cấu tử, (VII.26) viết là :

$$X = n_1 \overline{X}_1 + n_2 \overline{X}_2$$

Nếu dung môi là nước và nồng độ molan của chất tan là m_2 thì trong 1000 gam H_2O ứng với $n_1 = (1000/18,016) \doteq 55,51$ mol H_2O có $n_2 = m_2$ mol chất tan (cấu tử 2), do đó :

$$X = 55,51 \overline{X}_1 + m_2 \overline{X}_2 \quad \text{(VII.29)}$$

2) Phương trình Gipxơ - Đuhem. Từ (VII.26) :

$$X = n_1\overline{X}_1 + n_2\overline{X}_2 + ... = \Sigma\left(n_i\overline{X}_i\right)$$

nếu coi n_1, n_2,... là các biến và X_1, X_2,... cũng là những biến, tức là giả thiết thành phần dung dịch thay đổi thì sự vi phân (VII.26) ở T, p const sẽ cho :

$$dX_{T,p} = \Sigma\left(n_i d\overline{X}_i\right) + \Sigma\left(\overline{X}_i dn_i\right)$$

So sánh biểu thức này với (VII.24) : $dX_{T,p} = \Sigma\left(\overline{X}_i dn_i\right)$, ta kết luận, ở T, p const :

$$\Sigma\left(n_i d\overline{X}_i\right) = 0 \text{ (T,p const)} \qquad \text{(VII.30)}$$

Hệ thức này gọi là *phương trình Gipxơ* (1876) - *Đuhem* (1886). Nếu chia mỗi số hạng trong (VII.30) với Σn_i sẽ được p.tr. Gipxơ-Đuhem trong đó thành phần mỗi cấu tử được biểu thị bằng phần mol x_i của nó :

$$\Sigma\left(x_i d\overline{X}_i\right) = 0 \text{ (T,p const)} \qquad \text{(VII.30a)}$$

3) Sự chuyển những hệ thức nhiệt động của chất nguyên chất sang những cấu tử trong dung dịch. Nếu đối với chất nguyên chất, y và z là hai đại lượng khuếch độ liên hệ với nhau qua một đại lượng cường độ x theo phương trình :

$$y = \frac{\partial z}{\partial x}$$

thì có thể chuyển sang cấu tử i trong dung dịch như sau :

$$\overline{y}_i = \frac{\partial y_i}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial n_i}\right) = \frac{\partial \overline{z}_i}{\partial x}$$

Do đó, nếu đối với chất nguyên chất $y = \partial z/\partial x$ thì đối với cấu tử i trong dung dịch, ta có sự phụ thuộc hoàn toàn tương tự, tức là $\overline{y}_i = \dfrac{\partial \overline{z}_i}{\partial x}$.

Dưới đây là một số thí dụ :

Chất nguyên nhất	*Cấu tử i trong dung dịch*	
$y = \frac{\partial z}{\partial x}$	$\overline{y}_i = \frac{\partial \overline{z}_i}{\partial x}$	(VII.31)
$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$	$\overline{C}_p = \left(\frac{\partial \overline{F}_i}{\partial T}\right)_p$	(VII.32)
$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$	$\overline{V}_i = \left(\frac{\partial \overline{G}}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$	(VII.33)
$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$	$-\overline{S}_i = \left(\frac{\partial \overline{G}}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p$	(VII.34)
$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{H}{T^2}$	$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\overline{G}}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{\overline{H}_i}{T^2}$	(VII.35)

Nói chung, những hệ thức nhiệt động đúng cho chất nguyên chất có thể áp dụng cho các cấu tử của dung dịch nhưng phải thay những đại lượng mol (chỉ thuộc tính khuếch độ mới có đại lượng mol) bằng những đại lượng mol riêng phần. Thí dụ, từ G = H – TS ta được :

$$\mu_i = \overline{G}_i = \overline{H}_i - T\overline{S}_i \quad \text{(VII.36)}$$

Cũng vậy :

$$\overline{F}_i = \overline{U}_i - T\overline{S}_i \quad \text{(VII.37)}$$

Ngoài ra cũng có thể thiết lập :

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p}\right)_T = \frac{\overline{V}_i}{RT} \quad \text{(VII.38)}$$

ở đây f_i là hoạt áp của i.

§4. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH ĐẠI LƯỢNG MOL RIÊNG PHẦN

1. Phương pháp dùng đại lượng mol biểu kiến

a) Đại lượng mol biểu kiến được dùng rộng rãi để làm tính đối với dung dịch 2 cấu tử, khi đó nó thường được dùng cho chất tan. Nếu dung

dịch gồm n_1 mol dung môi (cấu tử 1) và n_2 mol chất tan (cấu tử 2) thì khi loại hoàn toàn chất tan ra khỏi dung dịch, sẽ còn lại n_1 mol dung môi nguyên chất. Người ta gọi *đại lượng mol biểu kiến* của một thuộc tính khuếch độ X nào đó của dung dịch đối với chất tan là đại lượng :

$$\phi_{X_2} = \frac{X-(X)_{n_2=0}}{n_2} \qquad (VII.39)$$

$(X)_{n_2=0}$ là giá trị của X khi đã loại hoàn toàn cấu tử 2 (chất tan) ra khỏi dung dịch, như thế $(X)_{n_2=0} = n_1X_1^o$, ở đây X_1^o là giá trị của X đối với 1 mol dung môi nguyên chất. Do đó :

$$\phi_{X_2} = \frac{X-n_1X_1^o}{n_2} \qquad (VII.40)$$

hoặc nếu dung môi là nước H_2O :

$$\phi_{X_2} = \frac{X-55,51X_1^o}{m_2} \qquad (VII.41)$$

$m_2 = n_2$ là độ molan của chất tan, còn $n_1 = 55,51$ là số mol H_2O trong 1000 gam nước.

Khi X là thể tích V của dung dịch 2 cấu tử thì (VII.40) viết là :

$$\phi_{V_2} = \frac{V-n_1V_1^o}{n_2} \qquad (VII.42)$$

Từ đó có thể suy ra một cách giải thích ý nghĩa của *thể tích mol biểu kiến của chất tan* như sau : Nếu như dung môi giữ nguyên những thuộc tính của nó ở trạng thái nguyên chất thì thể tích của nó là $n_1V_1^o$ và chất tan dường như có thể tích ($V - n_1V_1^o$), do đó nếu quy về 1 mol chất tan, nghĩa là chia cho n_2 sẽ được thể tích biểu kiến đối với 1 mol chất tan, $\phi_{V_2} = (V - n_1V_1^o)/n_2$. Từ đó suy ra phương trình biểu thị về hình thức cộng tính của thể tích V đối với dung dịch 2 cấu tử :

$$V = n_1V_1^o + n_2\phi_{V_2} \qquad (VII.43)$$

Trong trường hợp chung, đối với đại lượng X, từ (VII.40) suy ra :

$$X = n_1X_1^o + n_2\phi_{X_2} \qquad (VII.44)$$

b) Tính đại lượng mol riêng phần của chất tan. Thí dụ, đối với dung dịch NaCl trong nước, sự xác định thể tích mol biểu kiến của NaCl ở 18°C cho phép biểu thị đại lượng này bằng một hàm giải tích (thể tích tính ra cm^3) :

$$\phi_{V_2} = \frac{V - 55,51V_1^o}{m_2} = 16,4 + 2,5m_2 - 1,2m_2^2$$

Từ đó suy ra :

$$V = 55,51V_1^o + 16,4m_2 + 2,5m_2^2 - 1,2m_2^3$$

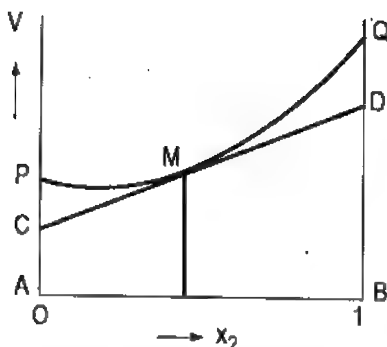
ở đây V là thể tích dung dịch ; V_1^o là thể tích 1mol H_2O nguyên chất = const ; m_2 là số mol NaCl trong 1000 gam (= 55,51 mol) H_2O = độ molan của NaCl. Sau khi đạo hàm phương trình trên theo m_2(n_1 = 55,51 mol H_2O = const) sẽ được :

$$\overline{V}_2 = \frac{\partial V}{\partial m_2} = 16,4 + 5m_2 - 3,6m_2^2$$

Đối với $m_2 = 0,5$ thì $\overline{V}_2 = 18,0\ cm^3$; đối với $m_2 = 0,1$, $\overline{V}_2 = 16,9cm^3$.

2. Phương pháp giao điểm hay phương pháp tiếp tuyến là một phương pháp đồ thị do Rôzơbôm (Roozeboom) đề ra. Hình VII-1 minh hoạ cách xác định thể tích mol riêng phần $\overline{V}_1$ và $\overline{V}_2$ đối với dung dịch 2 cấu tử. Trước hết xác định bằng thực nghiệm thể tích V của 1 mol dung dịch đối với một dãy thành phần x_2 khác nhau (x_2 là phần mol của cấu tử 2). Sau đó vẽ đường cong $V = f(x_2)$ biểu thị sự phụ thuộc của V vào x_2. Gọi PMQ là đường cong đó. Nó cắt những trục tung tại P ứng với $\overline{AP} = V_1^o$ ($x_2 = 0$) và tại Q ứng với $\overline{BQ} = V_2^o$ ($x_2 = 1$), V_1^o và V_2^o là thể tích mol của cấu tử 1 và 2 nguyên chất.

Tại điểm M của đường cong ứng với dung dịch có thành phần x_2 nào đó, vẽ tiếp tuyến CMD với đường cong. Tiếp tuyến này cắt những trục



Hình VII-1 - Phương pháp tiếp tuyến xác định đại lượng mol riêng phần.

tung tại điểm C ứng với $x_2 = 0$ và tại điểm D ứng với $x_2 = 1$. Có thể chứng minh rằng :

$$\overline{V_1} = \overline{AC} \text{ và } \overline{V_2} = \overline{BD}$$

(sự chứng minh không khó khăn nhưng hơi dài, ta bỏ qua).

Nếu đại lượng khuếch độ X không phải là thể tích V thì cách làm vẫn như trên, chỉ phải thay V bằng X và :

$$\overline{X_1} = \overline{AC} \ ; \ \overline{X_2} = \overline{BD}$$

3. Phương pháp dùng hệ thức Gipxơ – Đuhem. Đối với dung dịch 2 cấu tử ở T, p const, hệ thức Gipxơ – Đuhem (VII.30a) viết là :

$$x_1 d\overline{X_1} + x_2 d\overline{X_2} = 0$$

Hệ thức này cho phép tính $\overline{X_1}$ từ $\overline{X_2}$ (hoặc ngược lại) khi $\overline{X_2}$ (hoặc $\overline{X_1}$) đã được biết đối với một dãy thành phần khác nhau của dung dịch :

$$d\overline{X_1} = -\frac{x_2}{x_1} d\overline{X_2}$$

Sự tích phân ở T, p const giữa 2 trạng thái A và B sẽ cho :

$$(\overline{X_1})_B = (\overline{X_1})_A - \int_A^B \frac{x_2}{x_1} d\overline{X_2} \qquad \text{(VII.45)}$$

Tích phân sẽ xác định bằng phương pháp đồ thị.

C – HỖN HỢP KHÍ

§5. HỖN HỢP KHÍ LÍ TƯỞNG

I – DUNG DỊCH LÍ TƯỞNG

a) Định nghĩa. Có thể định nghĩa *dung dịch lí tưởng* (hay *hoàn chỉnh*) là dung dịch thoả mãn 3 điều kiện sau đối với toàn khoảng thành phần :

1) $V = \Sigma n_i V_i^o$; 2) $U = \Sigma n_i U_i^o$; 3) $S = \Sigma n_i (S_i^o - R\ln x_i)$, ở đây V, U, S là thể tích, nội năng, entrôpi của dung dịch, V_i^o, U_i^o, S_i^o là thể tích, nội năng và entrôpi của 1 mol i nguyên chất ở cùng T, p và cùng trạng thái tập hợp như dung dịch, x_i là phần mol của i trong dung dịch, R là hằng số khí.

b) Hệ quả. Đối với mọi dung dịch bất kì, ở T, p const, $V = \Sigma n_i \overline{V}_i$, $U = \Sigma n_i \overline{U}_i$, $H = \Sigma n_i \overline{H}_i$, $S = \Sigma n_i \overline{S}_i$, $F = \Sigma n_i \overline{F}_i$, v.v... Do đó đối với dung dịch lí tưởng, từ điều kiện 1) suy ra : $\overline{V}_i = V_i^o$, $\Delta V^M = \Sigma n_i (\overline{V}_i - \overline{V}_i^o) = \Sigma n_i \overline{\Delta V}_i = 0$ (không có biến thiên thể tích) ; từ điều kiện 3) suy ra :

$\overline{U}_i = U_i^o$, $\Delta U^M = \Sigma n_i (\overline{U}_i - U_i^o) = \Sigma n_i \overline{\Delta U}_i = 0$

Từ 1) và 2) lại suy ra ở T, p const :

$H = U + pV = \Sigma n_i (U_i^o + pV_i^o) = \Sigma n_i H_i^o$; $H_i^o = U_i^o + pV_i^o$; $\overline{H}_i = H_i^o$, $\Delta H^M = Q_p = \Sigma n_i (\overline{H}_i - H_i^o) = \Sigma n_i \overline{\Delta H}_i = 0$ (không có hiệu ứng nhiệt).

Từ đó : $C_p = \dfrac{dH}{dT} = \dfrac{d}{dT}(\Sigma n_i H_i^o) = \Sigma n_i \dfrac{dH_i^o}{dT} = \Sigma n_i C_{p_i}^o = \Sigma n_i \overline{C}_{p_i}$

$$\overline{C}_{p_i} = C_{p_i}^o$$

Từ điều kiện 3) suy ra :

$$\overline{S}_i = S_i^o - R\ln x_i,\quad \Delta S^M = \Sigma n_i (\overline{S}_i - S_i^o) = \Sigma n_i \overline{\Delta S}_i = -R\Sigma n_i \ln x_i \qquad \text{(VII.46)}$$

Vì $x_i < 1$, $\ln x_i < 0$ nên $\Delta S^M > 0$

Từ 2) và 3) suy ra :

$$F = U - TS = \Sigma n_i (U_i^o - TS_i^o + RT\,ln x_i) = \Sigma n_i \ (F_i^o + RT\,ln x_i)$$

$F_i^o = U_i^o - TS_i^o$. Nhưng $F = \Sigma n_i \overline{F}_i$, vậy $\overline{F}_i = F_i^o + RT\,ln x_i$

$$\Delta F^M = \Sigma n_i (\overline{F}_i - F_i^o) = \Sigma n_i \Delta \overline{F}_i = RT\,\Sigma n_i ln x_i < 0$$

Từ 1), 2) và 3) suy ra :

$$G = U + pV - TS = \Sigma n_i (U_i^o + pV_i^o - TS_i^o + RT\,ln x_i) =$$

$$= \Sigma n_i (G_i^o + RT\,ln x_i)$$

$G_i^o = U_i^o + pV_i^o - TS_i^o$. Nhưng $G = \Sigma n_i \overline{G}_i$ vậy

$$\overline{G}_i = G_i^o + RT\,ln x_i \ ; \ \Delta G^M = \Sigma n_i (\overline{G}_i - G_i^o) = \Sigma n_i \Delta \overline{G}_i =$$

$$= RT\Sigma n_i ln x_i < 0$$

Mặt khác $G = \Sigma n_i \mu_i$, $\mu_i = \overline{G}_i$, vậy $\mu_i = G_i^o + RT\,ln x_i$. G_i^o, hàm Gipxơ hay thế đẳng áp của 1 mol i nguyên chất, là hàm của T và p, do đó có thể đặt $G_i^o = \mu_i^o\ (T,p)$. Khi đó thế hoá học μ_i của i trong dung dịch lí tưởng có dạng rất đơn giản :

$$\mu_i = \mu_i^o\ (T, p) + RT\,ln x_i. \qquad \text{(VII.47)}$$

c) Kết luận. Dung dịch lí tưởng là dung dịch được hình thành từ các cấu tử nguyên chất không có biến thiên thể tích, không có biến thiên nội năng, không có hiệu ứng nhiệt nhưng có biến thiên entrôpi xác định bởi (VII.46) :

$$\Delta S^M = -R\Sigma n_i ln x_i > 0$$

Đối với mỗi cấu tử i của dung dịch lí tưởng ta có :

$$\begin{aligned} \overline{V}_i &= V_i^o & \overline{S}_i &= S_i^o - R\,ln x_i \\ \overline{U}_i &= U_i^o & \overline{F}_i &= F_i^o - RT\,ln x_i \\ \overline{H}_i &= H_i^o & \overline{G}_i &= G_i^o\,(T,p) + RT\,ln x_i \\ \overline{C}_{p_i} &= C_{p_i}^o & \mu_i &= \overline{G}_i = \mu_i^o (T,p) + RT\,ln x_i \end{aligned} \qquad \text{(VII.48)}$$

II – HỖN HỢP KHÍ LÍ TƯỞNG

Hỗn hợp[1] các khí lí tưởng không đương nhiên là dung dịch lí tưởng (hỗn hợp lí tưởng của các khí) có đầy đủ các tiêu chuẩn của loại dung dịch này. Hỗn hợp các khí lí tưởng chỉ thoả mãn những tiêu chuẩn đó nếu ta thừa nhận một số giả thiết, một số tiên đề (xem dưới đây). Khi đó, hỗn hợp các khí lí tưởng mới đồng thời là hỗn hợp (dung dịch) lí tưởng của các khí. Ở đây, ta thừa nhận những giả thiết (tiên đề đó) và dùng thuật ngữ hỗn hợp lí tưởng của khí và hỗn hợp của các khí lí tưởng theo nghĩa như nhau.

1. Áp suất riêng phần

Theo Đantơn, áp suất riêng phần p_i của khí i trong một hỗn hợp khí bất kì (lí tưởng hay không) là áp suất mà khí i đó sẽ tác dụng nếu như nó chiếm một mình toàn bộ thể tích V của hỗn hợp ở cùng nhiệt độ T như hỗn hợp.

Đối với hỗn hợp khí lí tưởng, định nghĩa đó dẫn tới *định luật Đantơn* (Dalton, 1805) về cộng tính của các áp suất riêng phần.

Giả sử hỗn hợp khí lí tưởng gồm n_1 mol khí 1, n_2 mol khí 2,..., có thể tích chung là V, áp suất chung (toàn phần) là p ở nhiệt độ T. Có thể biểu thị phương trình trạng thái của hỗn hợp khí lí tưởng giống như đối với khí lí tưởng nguyên chất :

$$pV = nRT = (n_1 + n_2 + ...)\,RT = \Sigma n_i RT \qquad \text{(VII.49)}$$

từ đó :

$$p = \Sigma \frac{n_i}{V} RT = \Sigma c_i RT \qquad \text{(VII.50)}$$

Nhưng theo định nghĩa Đantơn về áp suất riêng phần p_i của khí lí tưởng i :

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} = c_i RT \qquad \text{(VII.51)}$$

---

(1) Trong nhiệt động lực học, thuật ngữ *hỗn hợp* và *dung dịch* thường được dùng đồng nghĩa.

ta có :

$$p = p_1 + p_2 + ... = \Sigma p_i \qquad (VII.52)$$

tức là : *áp suất toàn phần của hỗn hợp khí lí tưởng bằng tổng áp suất riêng phần p_i của từng khí trong hỗn hợp*. Đó là nội dung của định luật Đantơn, phản ánh tính cộng được của các áp suất riêng phần đối với hỗn hợp khí lí tưởng.

Từ (VII.51) và (VII.50) suy ra :

$$\frac{p_i}{\Sigma p_i} = \frac{n_i}{\Sigma n_i} = x_i \text{ tức là : } \boxed{p_i = px_i} \qquad (VII.53)$$

Như vậy, *áp suất riêng phần p_i của khí i trong hỗn hợp khí lí tưởng bằng áp suất toàn phần p của hỗn hợp nhân với phần mol x_i của nó trong hỗn hợp khí*.

Ghi chú. Áp suất là thuộc tính *cường độ*, do đó áp suất riêng phần không có liên quan cả đến đại lượng mol riêng phần (chỉ thuộc tính *khuếch độ* mới có đại lượng mol riêng phần).

2. Thể tích

Từ (VII.49) suy ra :

$$V = \Sigma n_i \frac{RT}{p} = \Sigma n_i V_i^o \qquad (VII.54)$$

$V_i^o = RT / p$ là thể tích 1 mol khí lí tưởng i nguyên chất ở cùng T, p như hỗn hợp. Nhưng $V = \Sigma n_i \overline{V}_i$, $\overline{V}_i$ là thể tích mol riêng phần của i trong hỗn hợp. Vậy :

$$\overline{V}_i = V_i^o, \ \Delta V^M = \Sigma n_i \overline{\Delta V_i} = \Sigma n_i (\overline{V}_i - V_i^o) = 0$$

3. Nội năng

Đối với thể tích, thì như trên đã làm, từ phương trình trạng thái của hỗn hợp khí lí tưởng suy ra được $\overline{V}_i = V_i^o$. Còn đối với nội năng, không suy ra được $\overline{U}_i = U_i^o$. Kết quả này phải được thừa nhận như một tiên đề trong nhiệt động lực học cổ điển, tức là ta phải thừa nhận :

$$U = \Sigma n_i U_i^o \qquad (VII.55)$$

4. Entrôpi

Theo (VI.5a), entrôpi S_i^o của 1 mol khí lí tưởng nguyên chất có dạng $S_i^o = s_i^o(T) - R\,ln p$, $s_i^o(T)$ là số hạng chỉ phụ thuộc vào bản chất khí và vào T. Nhiệt động lực học thừa nhận rằng entrôpi mol riêng phần $\bar{S}_i$ của mỗi khí i trong hỗn hợp khí lí tưởng vẫn có dạng giống như entrôpi mol S_i^o của khí lí tưởng i nguyên chất nhưng phải thay áp suất p của khí nguyên chất bằng áp suất riêng phần p_i của khí i trong hỗn hợp, tức là :

$$\bar{S}_i = s_i^o(T) - R\,ln p_i \qquad (VII.56)$$

Sự thừa nhận này là nội dung của *định lí Gipxơ về entrôpi* của hỗn hợp khí lí tưởng. Vì $p_i = px_i$ nên (VII.56) có thể viết :

$\bar{S}_i = s_i^o(T) - R\,ln p - R\,ln x_i = S_i^o - R\,ln x_i$, do đó :

$$S = \Sigma n_i \bar{S}_i = \Sigma n_i (S_i^o - R\,ln x_i) \qquad (VII.57)$$

Như vậy, trong ba tiêu chuẩn (hay điều kiện) của dung dịch lí tưởng thì chỉ tiêu chuẩn thể tích (VII.54) mới được rút ra từ phương trình trạng thái của hỗn hợp khí lí tưởng, còn tiêu chuẩn nội năng (VII.55) và entrôpi (VII.57) phải thừa nhận như những tiên đề đối với hỗn hợp khí lí tưởng. Chỉ với điều kiện như vậy thì mỗi khí lí tưởng i trong hỗn hợp mới có đầy đủ các thuộc tính (VII.48).

Ghi chú : 1) Theo (VI.7), hàm Gipxơ hay thế đẳng áp của 1 mol khí lí tưởng i nguyên chất có dạng $G_i^o = g_i^o(T) + RT\,ln p$. Để chuyển sang thế đẳng áp mol riêng phần của khí lí tưởng i có áp suất riêng phần p_i trong hỗn hợp, ta chỉ việc thay p bằng p_i :

$$\bar{G}_i = g_i^o(T) + RT\,ln p_i \qquad (VII.58)$$

Vì $p_i = px_i$ nên :

$$\bar{G}_i = g_i^o(T) + RT\,ln p + RT\,ln x_i = G_i^o + RT\,ln x_i$$

2) Vì $p_i = c_i RT$ nên (VII.58) có thể viết :

$$\overline{G}_i = g_i^o(T) + RTlnRT + RTlnc_i = g^{*o}(T) + RTlnc_i \quad \text{(VII.59)}$$

với : $g_i^{*o}(T) = g_i^o(T) + RTlnRT$

3) Vì $\mu_i = \overline{G}_i$ nên thế hoá học μ_i của khí lí tưởng i trong hỗn hợp khí lí tưởng có thể biểu thị dưới một trong những dạng :

$$\mu_i = \mu_i^o(T) + RTlnp_i$$

$$\mu_i = \mu_i^{*o}(T) + RTlnc_i \quad \text{(VII.60)}$$

$$\mu_i = \mu_i^o(T, p) + RTlnx_i$$

trong đó $\mu_i^o(T) = g_i^o(T)$; $\mu^{*o}(T) = g_i^{*o}(T)$;

$$\mu_i^o(T, p) = G_i^o(T, p).$$

§6. HỖN HỢP CÁC KHÍ THỰC (KHÔNG LÍ TƯỞNG)

1. Áp suất riêng phần

Đối với hỗn hợp khí thực, áp suất riêng phần định nghĩa theo Đantơn không có cộng tính, tức là không tuân theo định luật Đantơn :

$$p \neq \Sigma p_i \text{ (Đantơn)}$$

ngoài ra :

$$p_i \text{ (Đantơn)} \neq px_i$$

Sở dĩ như vậy là vì áp suất riêng phần (định nghĩa theo Đantơn) của các khí thực trong hỗn hợp khí là không độc lập ; giữa các phân tử của những khí thực luôn luôn có những tương tác không thể bỏ qua như đối với khí lí tưởng.

Để bảo toàn tính cộng được của các áp suất riêng phần thì trong trường hợp chung, đối với hỗn hợp khí lí tưởng cũng như không lí tưởng, ta có thể định nghĩa *áp suất riêng phần hình thức* p_i là áp suất thoả mãn hệ thức :

$$p_i \text{ (hình thức)} = px_i \quad \text{(VII.61)}$$

Dĩ nhiên, đối với hỗn hợp khí lí tưởng, p_i định nghĩa theo cách nầy trùng với p_i định nghĩa theo Đanton.

Đối với hỗn hợp khí thực thì từ (VII.61) suy ra được :

$$\Sigma p_i \text{ (hình thức)} = \Sigma p x_i = p \Sigma x_i = p$$

tức là suy ra được cộng tính của các áp suất riêng phần hình thức, nhưng không thể suy ra được p_i hình thức là áp suất mà khí i trong hỗn hợp khí thực sẽ có nếu như nó chiếm một mình toàn bộ thể tích V của hỗn hợp ở cùng nhiệt độ T : Nói cách khác, đối với hỗn hợp khí thực, p_i (hình thức) $\neq p_i$ (Đanton). Đó là do có tương tác giữa các phân tử khí thực, và khí thực không tuân theo phương trình trạng thái của khí lí tưởng. Chỉ ở áp suất đủ thấp, chính xác là khi $p \to 0$, mới có thể bỏ qua những tương tác đó, khi đó khí thực đạt được tính lí tưởng và p_i (hình thức) mới đồng nhất với p_i (Đanton).

2. Hoạt áp riêng phần (thường chỉ gọi tắt là *hoạt áp*)

Từ nay, đối với mỗi khí i trong hỗn hợp khí lí tưởng cũng như không lí tưởng, ta đều định nghĩa áp suất riêng phần p_i theo cách thống nhất (VII.61) :

$$p_i = p x_i$$

Nếu hỗn hợp là lí tưởng, thế hoá học của khí lí tưởng i trong hỗn hợp có dạng :

$$\mu_i = \mu_i^o(T) + RT\ln p_i \qquad \text{(VII.62)}$$

Số hạng $\mu_i^o(T)$ chỉ phụ thuộc vào T và bằng thế hoá học của i khi $p_i = 1$.

Nếu hỗn hợp là không lí tưởng, áp suất riêng phần p_i của khí thực i trong hỗn hợp không nghiệm đúng (VII.62). Để bảo toàn dạng đơn giản (VII.62) của thế hoá học, ta thay p_i của khí thực bằng đại lượng f_i sao cho thế hoá học μ_i của khí thực i trong hỗn hợp bằng :

$$\mu_i = \mu_i^o(T) + RT\ln f_i \qquad \text{(VII.63)}$$

và sao cho khi áp suất toàn phần p của hỗn hợp tiến dần tới không (nghĩa là khi hỗn hợp khí tiến dần đến trạng thái lí tưởng) thì $f_i \rightarrow p_i$, tức là :

$$\lim_{p\to 0}\left(\frac{f_i}{p_i}\right) = \lim_{p\to 0}\left(\frac{f_i}{px_i}\right) = \lim_{p\to 0}\gamma_i = 1 \qquad \text{(VII.64)}$$

Đại lượng f_i định nghĩa như vậy gọi là *hoạt áp riêng phần* của khí i trong hỗn hợp khí. Tỉ số $\gamma = f/p$ gọi là *hệ số hoạt độ* của khí i. Điều kiện (VII.64) có nghĩa là đối với hỗn hợp khí lí tưởng, $f_i = p_i$ và $\gamma_i = 1$.

Trong trường hợp chung, hoạt áp f_i của khí thực là hàm của nhiệt độ, áp suất và thành phần của hỗn hợp.

Khi hỗn hợp khí thực không có sai lệch nhiều so với tính lí tưởng, có thể áp dụng *quy tắc gần đúng sau :*

$$\boxed{f_i^K \approx f_i^{oK}\ x_i^K} \qquad \text{(VII.65)}$$

tức là : trong hỗn hợp khí thực, hoạt áp f_i của mỗi khí i xấp xỉ bằng phần mol x_i của nó trong hỗn hợp khí nhân với hoạt áp f_i^o của khí i nguyên chất, ở nhiệt độ và áp suất bằng nhiệt độ và áp suất toàn phần của hỗn hợp khí. Trong (VII.65) chỉ số K chỉ pha khí (hay hơi) ; khi không sợ nhầm lẫn với pha lỏng (dung dịch lỏng) thì bỏ không cần ghi K.

Hoạt áp f_i^o của khí i nguyên chất có thể tính từ áp suất p_i^o và từ hệ số hoạt độ γ_i của nó theo phương trình :

$$f_i^o = \gamma_i p_i^o \qquad \text{(VII.66)}$$

§7. SỰ HOÀ TAN HẠN CHẾ CỦA CÁC KHÍ VÀO NHAU

Một thời gian dài, người ta cho rằng tất cả các khí đều có thể trộn lẫn hoàn toàn vào nhau theo bất kì tỉ lệ nào. Nhưng ngay từ 1894, Van de Van đã tiên đoán rằng các khí có

thể không trộn lẫn hoàn toàn vào nhau và có thể tách ra thành hai lớp (hai pha khí) cân bằng với nhau ở trên nhiệt độ tới hạn của các khí. Lần đầu tiên (1941) các nhà bác học Liên Xô I.R. Krichepxki, P.E. Bonsacôp và Đ.X. Xiklixơ đã khám phá ra bằng thực nghiệm tính tan hạn chế của các khí đối với hỗn hợp NH_3 và N_2 khi áp suất đạt tới vài nghìn bar và vài năm sau lại tìm thấy hiện tượng đó ở nhiều hỗn hợp khí khác. Nói chung sự hình thành lớp ở những hỗn hợp đó tuân theo những quy luật đã biết về sự *chia lớp* ở những hỗn hợp lỏng (xem Ch.XIV, §6).

CHƯƠNG VIII

DUNG DỊCH LỎNG VÔ CÙNG LOÃNG

Sự nghiên cứu thực nghiệm và lí thuyết dung dịch loãng đã nổi bật lên hàng đầu ở cuối thế kỉ 19 đầu thế kỉ 20. Những định luật về dung dịch loãng là những *định luật giới hạn*, chỉ đúng chính xác đối với *dung dịch vô cùng loãng*, còn đối với dung dịch có độ loãng hữu hạn thì bài tính thực nghiệm là phải xác định xem những định luật ấy có thể áp dụng trong chừng mực nào mà không gây ra sai số đáng kể.

§1. CÂN BẰNG DUNG DỊCH LOÃNG – HƠI BÃO HÒA. ĐỘ HẠ ÁP SUẤT HƠI. ĐỘ TĂNG ĐIỂM SÔI CỦA DUNG DỊCH LOÃNG

1. Áp suất hơi bão hoà của dung dịch lỏng

Hơi cân bằng với dung dịch lỏng gọi là *hơi bão hoà* (gọi tắt là *hơi*) của dung dịch. Nếu nó chứa mọi cấu tử của dung dịch thì áp suất hơi sẽ bằng tổng áp suất hơi riêng phần của các cấu tử. Một số cấu tử có thể không bay hơi (hoặc chỉ bay hơi không đáng kể) ở nhiệt độ khảo sát và thực tế là không có mặt trong hơi.

2. Định luật Raun về sự hạ áp suất hơi của dung môi trên dung dịch

a) Trường hợp hơi là lí tưởng. Năm 1886, nhà bác học Pháp Raun (F.M.Raoult) tìm thấy bằng thực nghiệm *áp suất hơi của dung môi trên dung dịch loãng bé hơn áp suất hơi của dung môi lỏng nguyên chất ở cùng nhiệt độ* (và ở cùng áp suất ngoài).

Đối với dung dịch loãng, áp suất hơi p_1 của dung môi tỉ lệ với phần mol x_1 của nó trong dung dịch :

$$p_1 = k_1 x_1$$

Khi $x_1 = 1$ (dung môi lỏng nguyên chất), $p_1 = p_1^o = k_1$, vậy k_1 chính là áp suất hơi p_1^o của dung môi lỏng (cấu tử 1) nguyên chất ở cùng nhiệt độ. Do đó :

$$\boxed{p_1 = p_1^o x_1} \qquad \text{(VIII.1)}$$

Gọi x_2 là phần mol của chất tan (cấu tử 2) trong dung dịch. Đối với dung dịch 2 cấu tử, $x_1 + x_2 = 1$, do đó $x_1 = 1 - x_2$ và (VIII.1) có thể viết :

$$p_1 = p_1^o (1 - x_2) \qquad \text{(VIII.2)}$$

Nếu ghi p_1 trên trục tung, x_2 trên trục hoành, đường biểu diễn là một đường thẳng. Từ (VIII.2) lại suy ra :

$$\boxed{\frac{p_1^o - p_1}{p_1^o} = x_2} \qquad \text{(VIII.3)}$$

Những phương trình từ (VIII.1) đến (VIII.3) là những biểu thức của định luật Raun. Hiệu $\Delta p_1 = p_1^o - p_1$ gọi là *độ hạ tuyệt đối* áp suất hơi của dung môi và đo bằng những đơn vị như mmHg. Còn $(p_1^o - p_1)/p_1^o = \Delta p_1 / p_1^o$ gọi là *độ hạ tương đối* áp suất hơi của dung môi, nó là một đại lượng không có thứ nguyên. Ở dạng (VIII.3) định luật Raun có thể phát biểu :

Độ hạ tương đối áp suất hơi của dung môi trên dung dịch loãng bằng phần mol của chất tan trong dung dịch.

Đối với dung dịch rất loãng, $n_2 << n_1$, (VIII.3) có thể viết :

$$\frac{\Delta p_1}{p_1^o} = \frac{p_1^o - p_1}{p_1^o} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \qquad \text{(VIII.4)}$$

Nếu m_2 là độ molan, tức là số mol chất tan trong 1000 gam dung môi thì $n_2 = m_2$ và $n_1 = 1000/M_1$, M_1 là khối lượng phân tử của dung môi. Khi đó :

$$\boxed{\frac{\Delta p_1}{p_1^o} = \frac{M_1}{1000} m_2 = K_a m_2} \qquad \text{(VIII.5)}$$

Ở dạng này, định luật Raun có thể phát biểu :

Độ hạ tương đối áp suất hơi của dung môi trên dung dịch loãng tỉ lệ với độ molan của chất tan trong dung dịch, hệ số tỉ lệ K_a bằng khối lượng phân tử của dung môi chia cho 1000.

(VIII.4) có thể viết :

$$\frac{\Delta p_1}{p_1^o} = x_2 \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2 / M_2}{g_1 / M_1} \qquad \text{(VIII.6)}$$

Hệ thức này cho phép xác định khối lượng phân tử M_2 của chất tan khi đã biết M_1, $\Delta p_1 / p_1^o$ và lượng g_2 gam chất tan trong g_1 gam dung môi.

b) Trường hợp hơi là không lí tưởng. Khi đó phải thay áp suất bằng hoạt áp và định luật Raun (VIII.1) chuyển thành :

$$f_1 = f_1^o x_1 = f_1^o (1 - x_2) \qquad \text{(VIII.7)}$$

f_1 là hoạt áp của hơi dung môi trên dung dịch loãng, f_1^o là hoạt áp của hơi dung môi lỏng nguyên chất ở cùng nhiệt độ và áp suất ngoài như dung dịch. (VIII.7) gọi là *định luật Raun tổng quát.*

Ghi chú. Những dung dịch lỏng tuân theo triệt để định luật Raun dạng (VIII.1), (VIII.2) hay (VIII.7) ở mọi nồng độ gọi là *dung dịch lí tưởng* (hay *dung dịch hoàn chỉnh).* Đó là loại dung dịch lỏng đơn giản nhất. Những dung dịch lỏng không hoàn chỉnh chỉ tuân theo định luật Raun khi dung dịch là đủ loãng (chính xác là vô cùng loãng). Có thể nói dung dịch không hoàn chỉnh là lí tưởng chỉ đối với dung môi khi dung dịch là loãng.

3. Định luật Henry về áp suất hơi của chất tan

a) Đối với dung dịch loãng, nếu chất tan cũng bay hơi thì nó tuân theo *định luật Henry* (1803). Nếu hơi là lí tưởng, định luật này viết là :

$$\boxed{p_2 = k_2 x_2} \qquad \text{(VIII.8)}$$

tức là áp suất hơi riêng phần p_2 của chất tan tỉ lệ với phần mol x_2 của nó trong dung dịch loãng, hệ số tỉ lệ k_2 gọi là *hệ số Henry*. Chỗ khác nhau căn bản với định luật Raun là k_2 chỉ là một hằng số nào đó, tuỳ thuộc vào điều kiện tồn tại của hệ (T, p ngoài đã cho). Nếu đối với định luật Raun $p_1 = k_1x_1 = p_1^o x_1$, tức là $k_1 = p_1^o$ thì đối với định luật Henry $p_2 = k_2x_2$, $k_2 \neq p_2^o$ khi dung dịch là không lí tưởng và rất loãng ($x_2 \approx 0$), do đó không thể ngoại suy tới nồng độ $x_2 = 1$.

Nếu pha hơi là không lí tưởng, phải thay áp suất p_2 bằng hoạt áp f_2 và (VIII.8) viết là :

$$f_2 = k_2x_2 \qquad \text{(VIII.9)}$$

(VIII.9) là *định luật Henry tổng quát*.

b) Định luật Raun và định luật Henry được tìm thấy độc lập nhau nhưng có thể chứng minh rằng *đối với dung dịch loãng, nếu dung môi tuân theo định luật Raun thì chất tan tất yếu phải tuân theo định luật Henry và ngược lại.*

c) Nếu dung dịch là lí tưởng (hoàn chỉnh), nghĩa là nếu định luật Raun đúng với mọi nồng độ thì định luật Henry cũng đúng với mọi nồng độ. Khi đó có thể ngoại suy tới $x_2 = 1$ (chất tan ở trạng thái lỏng nguyên chất), $f_2 = k_2 = f_2^o$ và (VIII.9) trở thành :

$$f_2 = f_2^o x_2 \qquad \text{(VIII.10)}$$

Như thế, *đối với dung dịch lỏng lí tưởng, nội dung của hai định luật Raun và Henry trùng nhau*. Đó là tập hợp những phương trình $f_1 = f_1^o x_1$ và $f_2 = f_2^o x_2$ gọi là định luật Raun – Henry tổng quát hợp nhất, thường chỉ gọi tắt là định luật Raun. Khi pha hơi là lí tưởng, hoạt áp trùng với áp suất, khi đó $p_1 = p_1^o x_1$ và $p_2 = p_2^o x_2$.

4. Thế hoá học của các cấu tử trong dung dịch loãng

Khi có cân bằng dung dịch lỏng với hơi bão hoà của nó thì thế hoá học của mỗi cấu tử i trong cả hai pha phải bằng nhau $\mu_i^L = \mu_i^K$ (L = lỏng, K = khí (hơi)). Thế hoá học của i trong pha hơi có dạng :

$$\mu_i^K = \mu_i^o(T) + RT\ln f_i$$

Đối với dung môi 1, theo định luật Raun $f_1 = f_1^o x_1$, vậy :

$$\mu_1 = \mu_1^L = \mu_1^K = \mu_1^o(T) + RT\ln f_1^o + RT\ln x_1.$$

Hoạt áp f_1^o của hơi dung môi nguyên chất chỉ phụ thuộc vào T và p ngoài, do đó có thể gộp 2 số hạng đầu vế phải phương trình trên thành một số hạng chung :

$$\mu_1^o(T, p) = \mu_1^o(T) + RT\ln f_1^o$$

và :

$$\boxed{\mu_1 = \mu_1^o(T, p) + RT\ln x_1} \qquad \text{(VIII.11)}$$

$\mu_1^o(T, p)$ là thế hoá học của dung môi lỏng nguyên chất (khi $x_1 = 1$). Nó phụ thuộc chủ yếu vào T, rất ít vào p, vì áp suất chỉ có ảnh hưởng rất nhỏ đối với chất lỏng.

Đối với chất tan trong dung dịch loãng, theo định luật Henry $f_2 = k_2 x_2$ ($k_2 \neq f_2^o$) :

$$\mu_2 = \mu_2^L = \mu_2^K = \mu_2^o(T) + RT\ln k_2 + RT\ln x_2$$

Hệ số Henry k_2 là hàm của T và p, do đó cũng có thể đặt :

$$\mu_2^o(T, p) = \mu_2^o(T) + RT\ln k_2$$

và được :

$$\boxed{\mu_2 = \mu_2^o(T, p) + RT\ln x_2} \qquad \text{(VIII.12)}$$

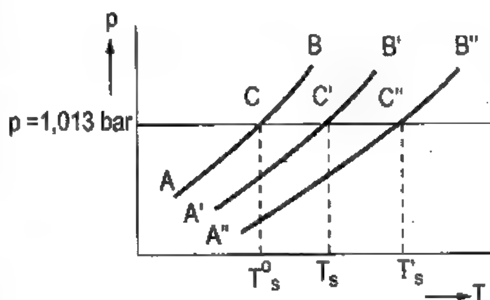
Chú ý rằng đối với dung dịch không lí tưởng và loãng, $\mu_2^o(T,p)$ không có ý nghĩa là thế hoá học của chất tan (cấu tử 2) lỏng nguyên chất vì không thể ngoại suy tới nồng độ $x_2 = 1$. Số hạng $\mu_2^o(T, p)$ cũng phụ thuộc chủ yếu vào T, rất ít vào p.

5. Độ tăng điểm sôi của dung dịch loãng chất tan không bay hơi

a) Nhiệt độ sôi của pha lỏng. Bất cứ pha lỏng nào, nguyên chất hay dung dịch cũng đều bắt đầu sôi ở nhiệt độ mà tại đó áp suất hơi bão hoà của nó trở thành bằng áp suất ngoài. Nếu áp suất ngoài bằng 1,013 bar, nhiệt độ sôi gọi là *nhiệt độ sôi chuẩn* hay *điểm sôi* (hay *phí điểm*) *chuẩn*.

Đối với *chất lỏng nguyên chất*, khi áp suất ngoài không đổi thì nhiệt độ sôi cũng không đổi suốt thời gian sôi cho đến khi toàn bộ chất lỏng chuyển hết thành hơi. Như vậy, đối với chất lỏng nguyên chất, nhiệt độ bắt đầu sôi và nhiệt độ kết thúc sự sôi là một. Nhưng đối với *dung dịch*, ở áp suất ngoài không đổi, trong trường hợp chung, nhiệt độ bắt đầu và kết thúc sự sôi là khác nhau và nhiệt độ sôi thay đổi liên tục trong suốt quá trình sôi.

Đối với *dung dịch loãng chất tan không bay hơi,* hơi bão hoà của dung dịch chỉ gồm có hơi bão hoà của dung môi và theo định luật Raun, áp suất hơi bão hoà đó luôn luôn thấp hơn áp suất hơi bão hoà của dung môi lỏng nguyên chất ở cùng nhiệt độ và cùng p ngoài.



Hình VIII - 1. Sự tăng điểm sôi của dung dịch loãng chất tan không bay hơi.

Hình VIII-1 biểu thị sự phụ thuộc áp suất hơi bão hoà của dung môi nguyên chất (đường cong AB) và của dung dịch loãng có nồng độ khác nhau (đường

cong A'B' và A"B") vào nhiệt độ. Nồng độ phần mol x_2 của chất tan trong dung dịch càng lớn (nhưng dung dịch vẫn đủ loãng) thì đường cong áp suất hơi của dung dịch càng phân bố thấp hơn so với đường cong áp suất hơi của dung môi nguyên chất.

Để xác định nhiệt độ sôi chuẩn, ta vẽ trên giản đồ hình VIII–1 đường đẳng áp ứng với p_o = 1,013 bar. Nhiệt độ mà tại đó đường đẳng áp này cắt những đường cong AB, A'B', A"B" v.v... tại những điểm C, C', C",... là nhiệt độ sôi chuẩn của những pha lỏng tương ứng. Ta thấy rằng nhiệt độ sôi chuẩn đối với dung dịch loãng (T_s) luôn luôn lớn hơn so với dung môi nguyên chất (T_s^o) và hiệu giữa chúng $\Delta T_s = T_s - T_s^o$ sẽ càng lớn nếu nồng độ x_2 của chất tan càng lớn (trong phạm vi dung dịch vẫn loãng).

b) Thiết lập công thức đối với ΔT_s. Đối với những dung dịch đủ loãng để có thể áp dụng định luật Raun, ta có, khi áp suất hơi p của dung dịch bằng áp suất ngoài p_o = 1,013 bar :

$$p = p_1 = p_1^o x_1 = p_o = 1{,}013\text{bar} = \text{const}$$

Sau khi lấy logarit phương trình này rồi đạo hàm theo T sẽ được :

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{d\ln p_1^o}{dT} + \frac{d\ln x_1}{dT} = \frac{d\ln p_o}{dT} = 0 \qquad \text{(a)}$$

p_1^o là áp suất hơi bão hoà của dung môi lỏng nguyên chất, nó tuân theo phương trình Clapêron – Claudiuxơ dạng :

$$\frac{d\ln p_1^o}{dT} = \frac{L_{h,1}}{RT^2} \qquad \text{(b)}$$

$L_{h,1}$ là nhiệt hoá hơi của 1 mol dung môi lỏng nguyên chất. Do đó kết hợp (b) với (a) sẽ được :

$$\frac{d\ln p_1^o}{dT} = \frac{L_{h,1}}{RT^2} = -\frac{d\ln x_1}{dT} = -\frac{d\ln(1 - x_2)}{dT}$$

hoặc :

$$-d\ln(1-x_2) = \frac{L_{h,1}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

Khi tích phân phương trình này trong khoảng nhiệt độ nhỏ, từ nhiệt độ sôi chuẩn T_s^o của dung môi nguyên chất ($x_2 = 0$) đến nhiệt độ bắt đầu sôi chuẩn T_s của dung dịch loãng có phần mol x_1 của dung môi bằng $(1 - x_2)$ thì có thể chấp nhận $L_{h,1}$ = const, do đó :

$$-\int_0^{x_2} d\ln(1-x_2) = \frac{L_{h,1}}{R} \int_{T_s^o}^{T_s} \frac{dT}{T^2}$$

$$-\ln(1-x_2) = \frac{L_{h,1}(T_s - T_s^o)}{RT_s T_s^o} \qquad \text{(c)}$$

Đối với dung dịch rất loãng, $x_2 << 1$, có thể chấp nhận công thức gần đúng :

$$-\ln(1-x_2) \approx x_2$$

Mặt khác, vì hiệu $(T_s - T_s^o)$ là bé, có thể chấp nhận $T_s T_s^o = (T_s^o)^2$ và phương trình (c) trở thành :

$$x_2 = \frac{L_{h,1}(T_s - T_s^o)}{R(T_s^o)^2}$$

Gọi $\Delta T_s = T_s - T_s^o$ là *độ tăng điểm sôi của dung dịch* :

$$\Delta T_s = \frac{R(T_s^o)^2}{L_{h,1}} x_2 \qquad \text{(VIII.13)}$$

Đối với dung dịch rất loãng có độ molan m_2 (số mol chất tan trong 1000 gam dung môi), theo (VII.18) :

$$x_2 = \frac{M_1}{1000} m_2$$

vậy :

$$\Delta T_s = \frac{R(T_s^o)^2 M_1}{1000 L_{h,1}} m_2 = \frac{R(T_s^o)^2 m_2}{1000 \lambda_{h,1}} \qquad \text{(VIII.14)}$$

$\lambda_{h,1} = \dfrac{L_{h,1}}{M_1}$ là nhiệt hoá hơi riêng (tức là đối với 1 gam) của dung môi nguyên chất (biểu thị ra J/g). Vì nó là một hằng số ở nhiệt độ T_s^o xác định nên có thể đặt :

$$\boxed{\Delta T_s = K_s m_2} \qquad \text{(VIII.15)}$$

tức là *độ tăng điểm sôi của dung dịch loãng tỉ lệ với nồng độ molan* m_2 *của chất tan trong dung dịch.* Hệ số tỉ lệ K_s gọi là *hằng số nghiệm sôi* (hay *phí nghiệm)* của dung môi nguyên chất. Giá trị lí thuyết của nó là :

$$K_s = \frac{R(T_s^o)^2}{1000 \lambda_{h,1}} = \frac{0{,}0083 (T_s^o)^2}{\lambda_{h,1}} \qquad \text{(VIII.16)}$$

bởi vì

$$\frac{R}{1000} = \frac{8{,}314}{1000} \approx 0{,}0083$$

Hằng số K_s chỉ đặc trưng cho dung môi, không phụ thuộc vào bản chất của chất tan. Thí dụ, đối với dung môi là nước H_2O, K_s (thực nghiệm) = 0,51 ; giá trị lí thuyết tính theo (VIII.16) là K_s = 0,513.

c) Phép nghiệm sôi (hay *phí nghiệm*). Nếu g_2 gam là lượng chất tan trong g_1 gam dung môi thì lượng chất tan trong 1000 gam dung môi là 1000 g_2/g_1 và số mol chất tan trong 1000 gam dung môi, tức là độ molan m_2 là :

$$m_2 = \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{1000}{M_2} \qquad \text{(VIII.17)}$$

M_2 là khối lượng phân tử chất tan. Đưa giá trị (VIII.17) của m_2 vào (VIII.15) sẽ được :

$$\Delta T_s = K_s m_2 = K_s \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{1000}{M_2} \qquad \text{(VIII.18)}$$

từ đó :

$$M_2 = K_s \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{1000}{\Delta T_s} \qquad \text{(VIII.18a)}$$

Phương pháp xác định M_2 dựa vào phương trình này bằng cách đo độ tăng điểm sôi ΔT_s của dung dịch loãng là một ứng dụng của phép nghiệm sôi.

Cần lưu ý những hệ thức trên chỉ đúng khi không có sự phân li hay liên hợp phân tử của chất tan trong dung dịch.

§2. CÂN BẰNG DUNG DỊCH LOÃNG VỚI TINH THỂ CỦA DUNG MÔI. ĐỘ HẠ BĂNG ĐIỂM CỦA DUNG DỊCH LOÃNG

1. Độ hạ băng điểm của dung dịch loãng

Ở áp suất khí quyển ngoài P_o = const, khi làm hạ đủ thấp nhiệt độ của dung dịch loãng thì có thể đạt tới nhiệt độ bắt đầu *kết tinh* (hoá rắn) của dung dịch mà tại đó hạt tinh thể đầu tiên hiện ra, cân bằng với dung dịch. Nhiệt độ đó gọi là nhiệt độ bắt đầu *đông đặc (đóng băng)* khi nó thấp hơn nhiệt độ trong phòng. Khi P_o = 1,013 bar, nó gọi là *nhiệt độ bắt đầu đông đặc chuẩn*.

Khác với chất lỏng nguyên chất bắt đầu và kết thúc sự kết tinh ở nhiệt độ không đổi khi P_o = const, nhiệt độ kết tinh của dung dịch thường thay đổi, nói chung hạ thấp dần khi sự kết tinh phát triển và thường thấp hơn so với dung môi nguyên chất (Lômônôxôp là người đầu tiên, ở thế kỉ 18, nhận thấy băng điểm của dung dịch thấp hơn của dung môi nguyên chất).

Khi dung dịch loãng bắt đầu kết tinh, những tinh thể hiện ra có thể là của dung môi nguyên chất hoặc có thể là tinh thể tạp hợp (dung dịch rắn) gồm cả dung môi và chất tan. Ở đây *chỉ xét trường hợp dung dịch cho tách ra những tinh thể của dung môi nguyên chất*. Đối với trường hợp này, nhiệt độ bắt đầu kết tinh hay băng điểm T_b của dung dịch bao giờ cũng thấp hơn của dung môi lỏng nguyên chất (T_b^o) ở cùng áp suất ngoài P_o như nhau. Hiệu $\Delta T_b \doteq T_b^o - T_b$ gọi là độ hạ nhiệt độ bắt đầu kết tinh, hay gọi tắt là *độ hạ băng điểm* của dung dịch loãng (so với dung môi nguyên chất).

Có thể chứng minh (xem Ch. X, §7) rằng công thức đối với ΔT_b cũng tương tự như đối với ΔT_s :

$$\boxed{\Delta T_b = K_b m_2} \qquad K_b = \frac{R(T_b^o)^2}{1000\lambda_{nc,1}} = \frac{0,0083(T_b^o)^2}{\lambda_{nc,1}} \qquad \text{(VIII.19)}$$

$\lambda_{nc,1} = L_{nc,1}/M_1$ là nhiệt nóng chảy riêng (đối với 1 gam) của dung môi nguyên chất ; K_b là *hằng số nghiệm lạnh* hay *hằng số hàn nghiệm* của dung môi nguyên chất. Thí dụ, đối với nước, K_b (thực nghiệm) = 1,84, K_b (lí thuyết) tính theo (VIII.19) là 1,86 ; đối bới benzen, K_b thực nghiệm và lí thuyết là 4,9 và 5,15.

2. Phép nghiệm lạnh (hay hàn nghiệm)

Hàn nghiệm hay phép nghiệm lạnh là phương pháp thực nghiệm đo độ hạ băng điểm của dung dịch loãng. Từ đó có thể xác định *khối lượng phân tử* M_2 của chất tan trong dung dịch. Nếu g_2 là số gam chất tan trong g_1 gam dung môi thì theo (VIII.17) có thể biểu thị ΔT_b như sau :

$$\Delta T_b = K_b . m_2 = K_b \frac{g_2}{g_1} . \frac{1000}{M_2} \qquad \text{(VIII.20)}$$

từ đó :

$$M_2 = K_b \frac{g_2}{g_1} . \frac{1000}{\Delta T_b} \qquad \text{(VIII.20a)}$$

Vì phương pháp hàn nghiệm chính xác hơn phương pháp phí nghiệm (phép nghiệm sôi) nên nó được dùng rộng rãi.

Đối với dung dịch loãng, những hệ thức trên chỉ đúng khi không có sự phân li hay liên hợp phân tử của chất tan trong dung dịch.

§3. ÁP SUẤT THẨM THẤU

1. Áp suất thẩm thấu. Cân bằng màng

Đối với dung môi nguyên chất, nếu nhiệt độ là T, áp suất khí quyển ngoài tác dụng lên nó là $P = P_o$ thì áp suất hơi của nó là $p_1^o = f(T, P_o)$ và thế hoá học của nó bằng :

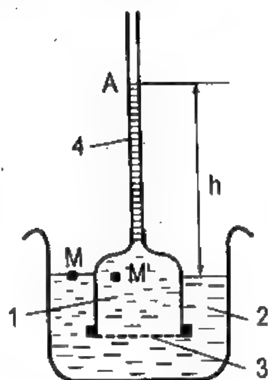
$$\mu_1^o = \mu_1^o\ (T) + RTlnp_1^o$$

Nếu dung môi đó không ở dạng nguyên chất mà ở trong một dung dịch trong đó phần mol của nó là $x_1 < 1$ thì cũng vẫn trong điều kiện T, p không đổi như trên, áp suất hơi của nó trên dung dịch sẽ tuân theo định luật Raun nếu dung dịch là đủ loãng, tức là bị hạ đi và bằng $p_1 = p_1^o x_1 = p_1^o(1 - x_2)$, do đó thế hoá học của dung môi trong dung dịch bằng :

$$\mu_1 = \mu_1^o\ (T) + RTlnp_1$$

Như vậy, ở T và P ngoài không đổi, thế hoá học của dung môi trong dung dịch bé hơn thế hoá học của dung môi nguyên chất một lượng bằng :

$$\Delta\mu_1 = \mu_1^o - \mu_1 = RTln\frac{p_1^o}{p_1} \qquad \text{(VIII.21)}$$



Hình VIII-2 – Dụng cụ đơn giản để đo áp suất thẩm thấu ; 1, dung dịch nước đường ; 2, nước nguyên chất ; 3, màng bán thấm ; 4, ống hẹp.

Do đó, nếu dung dịch và dung môi nguyên chất tiếp xúc nhau qua một *màng*

bán thấm (hình VIII–2) thì chưa thể có cân bằng bởi vì thế hoá học của dung môi ở hai bên màng chưa bằng nhau.

Màng bán thấm (thí dụ màng colodion) chỉ cho dung môi (nước) đi qua, còn chất tan (đường) không đi qua được. Nước có thể đi qua màng bán thấm từ cả hai phía, nhưng tốc độ của nước từ bình ngoài (nước nguyên chất) vào bình trong (dung dịch) lớn hơn từ bình trong ra bình ngoài. Do đó trong thực tế, ta quan sát được hiện tượng tự chuyển của nước (hoặc một dung môi khác) vào dung dịch qua một màng bán thấm. Hiện tượng này gọi là *thẩm thấu*. Nó tự diễn ra theo chiều từ dung môi nguyên chất (có thế hoá học μ_1^o lớn) vào dung dịch (trong đó dung môi có thế hoá học $\mu_1 < \mu_1^o$).

Do có sự thẩm thấu, mức dung dịch trong ống hẹp dâng lên, làm tăng áp suất thuỷ tĩnh của dung dịch, do đó tạo nên một *áp suất phụ* làm tăng tốc độ chuyển các phân tử nước từ bình trong ra bình ngoài, tức là làm cản trở dần sự thẩm thấu. Khi mức dung dịch trong ống hẹp đạt tới điểm A cách mức nước trong bình ngoài một độ cao h nào đó (hình VIII–2) thì áp suất phụ đạt tới giá trị mà tại đó sự thẩm thấu dừng lại (tốc độ chuyển các phân tử nước từ bình trong ra bình ngoài và từ bình ngoài vào bình trong trở thành bằng nhau). Như thế là cân bằng được thiết lập giữa dung dịch và dung môi nguyên chất cách nhau bằng một màng bán thấm. Khi đó, giữa hai điểm M' và M lấy ở cùng mức trong dung dịch (điểm M') và trong dung môi nguyên chất (điểm M lấy ở mặt thoáng của nước) có một hiệu áp suất P' – P. Vì áp suất tại A và M bằng nhau và bằng áp suất khí quyển ngoài P nên hiệu P' – P đo bằng độ cao h của cột dung dịch, tức là bằng *áp suất thuỷ tĩnh* của cột dung dịch đó. Nó bằng $P' - P = h\rho g$, ρ là khối lượng riêng của dung dịch, g là gia tốc trọng trường ở nơi làm thí nghiệm. Bởi vì áp suất đó làm dừng sự thẩm thấu, nó cân bằng với *áp suất thẩm thấu* π của dung dịch.

Trong thực tế, người ta thường đo áp suất thẩm thấu bằng cách đo áp suất thuỷ tĩnh đó. Vì thế có thể định nghĩa *áp suất thẩm thấu là áp suất phụ phải tác dụng lên dung dịch có nồng độ đã cho để dung dịch cân bằng với dung môi nguyên chất cách nhau bằng một màng bán thấm* (trong điều kiện nhiệt độ và áp suất khí quyển ngoài không đổi). Hoặc cũng có thể nói ở T = const, muốn cho dung dịch cân bằng qua màng bán thấm với dung môi nguyên chất của nó thì áp suất P' tác dụng lên dung dịch phải lớn hơn áp suất P tác dụng lên dung môi một lượng bằng áp suất thẩm thấu. Nếu $P' < P + \pi$, dung môi sẽ chuyển qua màng bán thấm vào dung dịch. Nếu $P' > P + \pi$, dung môi sẽ từ dung dịch chuyển ra ngoài. Nếu $P' = P + \pi$ thì có cân bằng (cân bằng màng).

2. Định luật Van Hôp về áp suất thẩm thấu

Năm 1886, bằng thực nghiệm, nhà bác học Hà Lan Van Hôp (Van't Hoff) đã tìm ra phương trình đối với áp suất thẩm thấu π của *dung dịch loãng* :

$$\boxed{\pi = c_2RT} \qquad \text{(VIII.22)}$$

c_2 là nồng độ mol – thể tích của chất tan, $c_2 = n_2/V = g_2/(M_2V)$, n_2 là số mol chất tan trong thể tích V của dung dịch, g_2 là khối lượng chất tan

trong thể tích V đó, M_2 là khối lượng phân tử của chất tan còn R là hằng số khí. Nếu V tính ra lít, áp suất π ra atm thì R =0,082*l*.atm/K.mol.

Định luật Van Hôp có thể phát biểu :

Áp suất thẩm thấu π của dung dịch loãng có số trị bằng áp suất mà số mol chất tan sẽ có nếu nó ở trạng thái khí lí tưởng chiếm thể tích bằng thể tích V của dung dịch và ở cùng nhiệt độ T như dung dịch.

3. Nhiệt động lực học về áp suất thẩm thấu

Trên đã nói áp suất P ở dung dịch chỉ có thể tăng nhờ xuất hiện thêm một áp suất phụ (thí dụ áp suất thuỷ tĩnh của cột dung dịch). Khi áp suất phụ này cân bằng với áp suất thẩm thấu π của dung dịch thì mới có cân bằng giữa dung dịch và dung môi cách nhau bằng một màng bán thấm và khi đó thế hoá học của dung môi ở hai bên màng mới trở thành bằng nhau. Như vậy, ở dung dịch, chỉ sau khi P tăng từ giá trị P_o đến giá trị $P' = P_o + \pi$ thì mới có đẳng thức $\mu_1^o = \mu_1$.

Để xác định sự phụ thuộc của μ_1 vào P, ta dùng hệ thức (VII.33) :

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T = \overline{V}_1 \text{ tức là } d\mu_1 = \overline{V}_1 dP \text{ ở } T = \text{const}$$

Về nguyên tắc, $\overline{V}_1$ có phụ thuộc vào P nhưng rất ít bởi vì pha lỏng là rất khó nén, do đó có thể chấp nhận $\overline{V}_1$ = const. Khi đó sự tích phân sẽ cho :

$$\Delta\mu_1 = \overline{V}_1 \int_0^{\pi} dP = \pi\overline{V}_1$$

Kết hợp với (VIII.21) được :

$$\pi\overline{V}_1 = RT\ln\frac{p_1^o}{p_1} \qquad \text{(VIII.23)}$$

Đối với dung dịch loãng, $p_1 = p_1^o x_1$, tức là $(p_1 / p_1^o) = x_1$, do đó :

$$\pi\overline{V}_1 = -RT\ln\frac{p_1}{p_1^o} = -RT\ln x_1 = -RT\ln(1 - x_2)$$

Vì $x_2 << 1$ nên $-ln(1 - x_2) \approx x_2$ và :

$$\pi \overline{V}_1 \approx x_2RT \approx \frac{n_2}{n_1}RT \text{ hoặc } \pi(n_1 \overline{V}_1) \approx n_2RT$$

Đối với dung dịch rất loãng, có thể coi gần đúng $n_1\overline{V}_1$ bằng thể tích V của dung dịch, do đó :

$$\pi V = n_2RT, \text{ hoặc } \pi = \frac{n_2}{V}RT = c_2RT \qquad \text{(VIII.24)}$$

Đó chính là phương trình Van Hôp đối với áp suất thẩm thấu của dung dịch loãng.

Ghi chú. Đối với dung dịch loãng, có những thuộc tính hầu như chỉ phụ thuộc vào *số lượng tiểu phân* của chất tan, không phụ thuộc vào bản chất của chất này. Những thuộc tính như thế gọi là thuộc tính *tập thể* của dung dịch (từ chữ La Tinh colligatus = tập thể, tập đoàn).

Loại thuộc tính tập thể của dung dịch loãng gồm có độ hạ tương đối áp suất hơi của dung môi, độ tăng điểm sôi, độ hạ băng điểm và áp suất thẩm thấu của dung dịch loãng :

$$\frac{\Delta p_1}{p_1^o} = \frac{M_1}{1000}m_2 \qquad \Delta T_s = K_s m_2$$

$$\Delta T_b = K_b m_2 \qquad \pi = c_2RT$$

Bốn thuộc tính đó tỉ lệ với nhau và từ thuộc tính này có thể suy ra thuộc tính kia. Mỗi một trong những thuộc tính ấy đều có thể dùng để xác định khối lượng phân tử của chất tan.

§4. CÂN BẰNG DUNG DỊCH LOÃNG VỚI DUNG DỊCH LOÃNG CÓ MỘT CẤU TỬ CHUNG. ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ. SỰ CHIẾT

1. Định luật phân bố dạng đơn giản

Giả thử hai chất lỏng 1 và 2 không hoà tan vào nhau hoặc chỉ hoà tan rất ít, không đáng kể. Thêm vào hệ đó một lượng nhỏ cấu tử thứ ba (rắn hoặc lỏng) tan được riêng rẽ trong cả hai chất lỏng 1 và 2. Sau khi lắc

mạnh để sự hoà tan được nhanh chóng rồi để yên cho cân bằng được thiết lập ở T, p const thì sẽ hình thành hai lớp mỏng. Mỗi lớp là một dung dịch loãng cấu tử thứ ba mà dung môi là chất lỏng 1 ở lớp này và chất lỏng 2 ở lớp kia. Hai pha lỏng đó cân bằng với nhau, lớp có tỉ khối bé hơn thì nổi lên trên.

Điều kiện cân bằng là thế hoá học của cấu tử thứ ba ở hai pha (') và (") phải bằng nhau : μ' = μ". Khi chỉ hoà tan những lượng nhỏ chất đó để được những dung dịch loãng thì chất tan (cấu tử 3) tuân theo định luật Henry và thế hoá học của nó trong dung dịch loãng có dạng (VIII.12). Như vậy, điều kiện cân bằng là :

$$\mu^{0'}(T, p) + RT\ln x' = \mu^{0''}(T, p) + RT\ln x''$$

từ đó :

$$\ln\frac{x'}{x''} = \frac{\mu^{0''}(T,p) - \mu^{0'}(T,p)}{RT} = \varphi(T,p) \qquad \text{(VIII.25)}$$

ở T, p const, đại lượng đó là một hằng số và :

$$\frac{x'}{x''} = f(T, p) = \text{const} \qquad \text{(VIII.26)}$$

Nếu *dung dịch là đủ loãng* thì nồng độ phần mol x tỉ lệ với nồng độ mol – thể tích c. Khi đó, ở T, p const :

$$\boxed{\frac{c'}{c''} = K} \qquad \text{(VIII.27)}$$

Những phương trình (VIII.26) và (VIII.27) là biểu thức định lượng của *định luật phân bố*, thường gọi là *định luật phân bố Necxơ* (Nernst, 1891). Nhưng thực ra, dạng (VIII.27) đã được Bectơlô (Berthelot) và Junglaisơ (Jungfleisch) tìm ra từ 1872 khi nghiên cứu sự phân bố iôt I_2 giữa nước và một dung môi hữu cơ (CS_2) không tan trong nước.

Hằng số K gọi là *hệ số phân bố*. Ở T, p const, nó chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất tan và của các dung môi, không phụ thuộc vào lượng của chúng. Trong thực tế, K phụ thuộc chủ yếu vào T, rất ít vào p. Do đó định luật phân bố có thể phát biểu :

Ở nhiệt độ không đổi, tỉ số nồng độ của cấu tử thứ ba trong hai pha lỏng cân bằng là một đại lượng không đổi, không phụ thuộc vào lượng tuyệt đối hay tương đối của các cấu tử, khi dung dịch là đủ loãng.

Có thể chứng minh rằng *hệ số phân bố K bằng tỉ số độ tan riêng rẽ của cấu tử thứ ba trong hai chất lỏng 1 và 2 khi những độ tan đó là bé :*

$$\frac{c'}{c''} = \frac{(c')\text{ bão hoà}}{(c'')\text{ bão hoà}} = \frac{s_1}{s_2} = K \qquad \text{(VIII.28)}$$

s_1 là độ tan của cấu tử thứ ba trong chất lỏng 1 và s_2 là độ tan của nó trong chất lỏng 2 ở cùng nhiệt độ, độ tan là nồng độ chất tan trong dung dịch bão hoà chất đó (dung dịch tuy bão hoà nhưng vẫn rất loãng).

Định luật phân bố dạng đơn giản (VIII.26) hay (VIII.27) chỉ áp dụng cho những phân tử của chất tan có độ lớn như nhau ở cả hai pha lỏng.

2. Định luật phân bố dạng tổng quát. Khi phân tử chất tan có độ lớn trung bình khác nhau ở hai pha lỏng, do những hiện tượng phân li hay liên hợp phân tử gây ra thì hoặc là phải thay nồng độ trong (VIII.26) và (VIII.27) bằng *hoạt độ* (khái niệm này sẽ nghiên cứu ở Ch.X), hoặc nếu giữ nồng độ thì thêm những hệ số nào đó phản ánh mức độ những quá trình phân li hay liên hợp phân tử và xác định trong mỗi trường hợp bằng thực nghiệm. Khi đó *định luật phân bố ở dạng tổng quát* có thể biểu thị bằng phương trình :

$$\boxed{\frac{(c')^n}{c''} = \text{const} = K} \qquad \text{(VIII.29)}$$

(VIII.29) gọi là *định luật phân bố Necxơ – Silôp.* Giá trị của n có thể bằng hoặc khác số nguyên ; nó bằng n = M''/M', ở đây M' và M'' là khối lượng phân tử trung bình của chất tan trong pha lỏng thứ nhất (') và thứ hai ('').

Nếu n > 1, chất tan có khối lượng phân tử trung bình ở pha ('') lớn hơn ở pha ('), đặc biệt nếu ở pha (') nó có phân tử bình thường (dạng đơn phân, monome) thì trong pha ('') nó phải có phân tử liên hợp. Trái lại, nếu n < 1, thì M'' < M' và nếu ở pha (') phân tử có độ lớn bình thường thì ở pha ('') nó phải phân li.

Đặc biệt, nếu trong dung môi 1, chất tan có phân tử bình thường, còn trong dung môi 2, nó tồn tại chủ yếu, gần 100% dưới dạng phân tử kép đôi (lưỡng phân, dime) có độ lớn gấp đôi thì định luật phân bố biểu thị bằng phương trình :

$$\frac{(c')^2}{c''} = K \qquad \text{(VIII.30)}$$

Phương trình này đã được thực nghiệm xác nhận đối với sự phân bố axit benzoic trong nước và trong benzen là dung môi hữu cơ coi như không tan trong nước. Axit benzoic tan trong nước chủ yếu ở dạng phân tử đơn phân (monome) C_6H_5COOH, thực ra

nó có phân li một phần nhưng sự phân li này là yếu, ta bỏ qua. Trong benzen thì nó liên hợp, chủ yếu ở dạng lưỡng phân (đime) hay phân tử kép đôi $(C_6H_5COOH)_2$, chỉ có một tỉ lệ nhỏ đơn phân tự do C_6H_5COOH. Gọi c' là nồng độ axit benzoic trong nước và c" là nồng độ axit benzoic trong benzen thì c' và c" thoả mãn p.tr. (VIII.30).

Khi không có hiện tượng phân li hay liên hợp phân tử thì n = 1 và (VIII.29) trở về dạng đơn giản (VIII.27).

Nhưng vì thường không biết trước được là có hay không có hiện tượng phân li hay liên hợp phân tử cho nên, trong trường hợp chung, ta cần sử dụng định luật phân bố ở dạng tổng quát (VIII.29) và tiến hành đo bằng thực nghiệm một dãy giá trị nồng độ c' và c" của chất tan trong hai pha lỏng (và loãng) ở cùng nhiệt độ (về nguyên tắc 2 giá trị của c' và 2 giá trị tương ứng của c" là đủ). Sau đó, từ (VIII.29) suy ra :

$$lgc'' = n\,lgc' - lgK \qquad \text{(VIII.31)}$$

Biểu thức này là một phương trình đường thẳng. Có nghĩa là nếu từ thực nghiệm xây dựng đồ thị $lgc'' = f(lgc')$ sẽ được một đường thẳng có hệ số góc bằng n còn tung độ gốc bằng $-lgK$.

3. Một ứng dụng của định luật phân bố : sự chiết

Từ định luật phân bố suy ra một phương pháp rút một chất tan ra khỏi một dung môi nhờ thêm vào đó một dung môi thứ hai không tan trong dung môi thứ nhất nhưng hoà tan được chất khảo sát. Phương pháp này gọi là sự *chiết*. Người ta dùng nó để loại bớt một hợp phần vô ích hoặc để lấy ra ở dạng giàu hơn một hợp phần có ích nào đó của dung dịch.

Dung môi chiết cần chọn sao cho sự chiết được nhanh nhất, hiệu quả nhất và ít tốn nhất. Nó phải không tan hoặc chỉ tan rất ít vào dung môi của dung dịch cần chiết và phải có hệ số phân bố càng cao càng tốt đối với dung môi này. Ete etylic và một số dung môi hữu cơ khác (CCl_4, CS_2, C_6H_6, v.v...) thường đáp ứng tốt những yêu cầu đó khi cần chiết chất hữu cơ ra khỏi dung dịch nước.

Sau khi đã chọn dung môi chiết rồi thì cách tiến hành sự chiết cũng rất quan trọng. Đối với cùng một lượng dung môi chiết đã cho, hiệu suất chiết sẽ được nâng cao hơn nếu tiến hành sự chiết bằng từng lượng nhỏ một, chứ không nên dùng toàn bộ trong một lần chiết duy nhất.

Để đơn giản, ta giả thiết các tiểu phân của chất tan có độ lớn giống nhau khi tan trong hai dung môi và các cấu tử của hệ không có tương tác hoá học với nhau.

Giả thử có V_A lít dung dịch chứa g_o gam chất i trong dung môi A và cần chiết chất i ra khỏi dung dịch đó. Thêm vào đó V_B lít dung môi B hoà tan được i nhưng không tan vào trong dung môi A. Gọi g_1 là lượng chất i còn lại trong V_A lít dung dịch đầu. Nồng độ của i trong dung dịch này, tính ra gam/lít là :

$$c_i^A = \frac{g_1}{V_A}$$

Dĩ nhiên, lượng chất i phân bố trong V_B lít dung môi B là $g_o - g_1$. Do đó nồng độ (gam/lít) của i trong pha lỏng này là :

$$c_i^B = \frac{g_0 - g_1}{V_B}$$

Gọi K là hệ số phân bố chất i giữa hai pha lỏng A và B. Theo định luật phân bố, ở T = const :

$$\frac{c_i^A}{c_i^B} = K = \frac{g_1 V_B}{V_A (g_o - g_1)}$$

từ đó :

$$g_1 = g_0 \frac{KV_A}{KV_A + V_B} \qquad \text{(VIII.32)}$$

Đó là lượng chất chiết i còn lại trong V_A lít dung dịch đầu sau lần chiết thứ nhất. Tách riêng V_A lít dung dịch đó (chứa g_1 gam chất i) ra khỏi lớp dung dịch B (nhờ dùng phễu chiết có khoá). Bây giờ xuất phát từ dung dịch V_A này, ta tiến hành sự chiết lần thứ hai, cũng dùng V_B lít dung môi nguyên chất B bằng đúng lần trước. Vì hệ số phân bố K không đổi cho nên lượng g_2 gam chất i còn lại trong V_A lít dung dịch sau lần chiết thứ hai này bằng :

$$g_2 = g_1 \frac{KV_A}{KV_A + V_B} = g_0 \left(\frac{KV_A}{KV_A + V_B} \right)^2 \qquad \text{(VIII.33)}$$

Trong trường hợp chung, sau n lần chiết, lần nào cũng bằng một lượng không đổi V_B của dung môi B nguyên chất tác dụng với lượng V_A dung dịch tách riêng sau mỗi lần chiết, thì lượng g_n gam chất i còn sót lại trong dung dịch A sẽ là :

$$g_n = g_0 \left(\frac{KV_A}{KV_A + V_B} \right)^n \qquad \text{(VIII.34)}$$

Từ đó suy ra lượng chất đã chiết ra được sau n lần chiết :

$$g_i = g_O - g_n = g_0 \left[1 - \left(\frac{KV_A}{KV_A + V_B} \right)^n \right] \qquad \text{(VIII.35)}$$

CHƯƠNG IX

DUNG DỊCH LÍ TƯỞNG VÀ DUNG DỊCH THỰC

§1. ĐỊNH NGHĨA VÀ THUỘC TÍNH CỦA DUNG DỊCH LÍ TƯỞNG

1. Những cách khác nhau định nghĩa dung dịch lí tưởng

a) Định nghĩa dung dịch lí tưởng theo 3 tiêu chuẩn.

Ở chương VII, §5, ta đã định nghĩa dung dịch lí tưởng (hay hoàn chỉnh) là dung dịch thoả mãn 3 điều kiện (hay tiêu chuẩn) sau ở mọi thành phần :

1) $V = \Sigma n_i V_i^o$; 2) $U = \Sigma n_i U_i^o$; 3) $S = \Sigma n_i (S_i^o - R\ln x_i)$

Ba điều kiện đó dẫn tới :

$\overline{V}_i = V_i^o$; $\overline{U}_i = U_i^o$; $\overline{H}_i = H_i^o$; $\overline{C}_{p_i} = C_{p,l}^o$, $\overline{S}_i = S_i^o - R\ln x_i$;

$\overline{G}_i = G_i^o + RT\ln x_i$; $\mu_i = \overline{G}_i = \mu_i^o(T,p) + RT\ln x_i$, v.v...

b) Định nghĩa dung dịch lí tưởng theo tiêu chuẩn duy nhất về thế hoá học. Có thể sử dụng tiêu chuẩn duy nhất về thế hoá học để định nghĩa dung dịch lí tưởng như sau :

Dung dịch lí tưởng (hoàn chỉnh) là dung dịch trong đó thế hoá học μ_i của một cấu tử i bất kì nghiệm đúng hệ thức sau ở mọi x_i :

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^o(T,p) + RT\ln x_i} \qquad \text{(IX.1)}$$

Có thể chứng minh rằng nếu một cấu tử i nào đó thoả mãn (IX.1) ở mọi x_i thì tất cả các cấu tử khác trong dung dịch bắt buộc cũng phải thoả mãn (IX.1) ở mọi thành phần. Như vậy *điều kiện đủ để cho một dung dịch là lí tưởng* là thế hoá học của một cấu tử i nào đó nghiệm đúng (IX.1) ở mọi x_i.

Đối với dung dịch ở trạng thái ngưng tụ (lỏng hoặc rắn), ảnh hưởng của áp suất vào thế hoá học không giống như đối với khí : ảnh hưởng đó bé hơn nhiều. Đối với i trong dung dịch lỏng hoặc rắn, thế hoá học μ_i và do đó số hạng μ_i^o (T, p) phụ thuộc chủ yếu vào T, rất ít vào p, do đó trong sự gần đúng thứ nhất, có thể bỏ qua ảnh hưởng của áp suất.

Từ (IX.1), có thể suy ra mọi thuộc tính khác của dung dịch lí tưởng. Thí dụ, vì $RTlnx_i$ không phụ thuộc vào p nên từ (IX.1) suy ra :

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial\mu_i^o}{\partial p}\right)_T$$

Nhưng $(\partial\mu_i^o / \partial p)_T = (\partial G_i^o / \partial p)_T = V_i^o$ = thể tích mol của i nguyên chất và theo (VII.33) $(\partial\mu_i/\partial p)_T = \overline{V}_i$ = thể tích mol riêng phần của i trong dung dịch. Vậy $\overline{V}_i = V_i^o$, $\Delta V^M = \Sigma n_i \Delta\overline{V}_i = \Sigma n_i(\overline{V}_i - V_i^o) = 0$, v.v...

c) Định nghĩa dung dịch lí tưởng theo quan điểm phân tử. Theo những quan điểm thống kê, dung dịch *lỏng* (hoặc *rắn*) sẽ là lí tưởng, nghĩa là thế hoá học μ_i sẽ thoả mãn (IX.1) với mọi x_i khi tương tác giữa các phân tử cùng dạng và khác dạng của các cấu tử đều bằng nhau ở khắp mọi điểm trong dung dịch, tức là khi tất cả các phân tử đều có trường lực như nhau. Thí dụ, đối với dung dịch 2 cấu tử A và B, năng lượng tương tác E giữa các phân tử cùng dạng và khác dạng phải hoàn toàn giống nhau, $E_{A-A} = E_{B-B} = E_{A-B}$.

Nói chặt chẽ thì không một dung dịch thực nào có chính xác những thuộc tính của dung dịch lí tưởng, mà chỉ có thể đạt gần tới điều kiện lí tưởng ở mức độ nào đó. Những dung dịch lỏng đạt khá tốt điều kiện lí tưởng là những dung dịch mà các cấu tử của nó có cấu tạo phân tử và những thuộc tính vật lí và hoá học giống nhau hoặc rất gần nhau. Thí dụ :

1) hỗn hợp những đồng phân quang học ;

2) dung dịch những cấu tử chỉ khác nhau về thành phần đồng vị như $H_2O + D_2O$;

3) dung dịch những chất đồng đẳng cạnh nhau như benzen + toluen, hexan + heptan, đibromopropan + đibromoetan v.v...

d) Định nghĩa dung dịch lí tưởng theo định luật Raun. Đối với *dung dịch lỏng lí tưởng,* vì tất cả các phân tử đều có trường lực như nhau cho nên tính chất của mỗi phân tử trong dung dịch lí tưởng không phụ thuộc vào việc nó được phân bố giữa những phân tử nào. Vì vậy, khả năng của phân tử i trong việc chuyển từ dung dịch lí tưởng sang pha hơi phải giống như khi cấu tử i ở trạng thái lỏng nguyên chất (ở cùng T và p

ngoài như nhau). Khả năng đó chỉ phụ thuộc vào lượng tương đối của i trong pha lỏng. Do đó, sự chuyển i từ dung dịch sang hơi, đo bởi hoạt áp f_i của nó, sẽ càng lớn nếu độ chứa tương đối của i trong pha lỏng càng lớn, tức là f_i của i trong hơi phải tỉ lệ với nồng độ phần mol x_i của i trong dung dịch lỏng, nghĩa là $f_i \approx k_i x_i$, k_i là hệ số tỉ lệ. Hệ thức này phải đúng với mọi x_i, kể cả $x_i = 1$ (cấu tử i nguyên chất). Từ đó suy ra giá trị của hệ số tỉ lệ $k = f_i^o$ và :

$$\boxed{f_i = f_i^o x_i} \qquad \text{(IX.2)}$$

Đó là biểu thức của *định luật Raun tổng quát* (đôi khi cũng gọi là định luật Raun – Henry tổng quát hợp nhất).

Như vậy, có thể định nghĩa *dung dịch lỏng lí tưởng là dung dịch mà một cấu tử i bất kì của nó tuân theo triệt để định luật Raun tổng quát ở mọi nồng độ.*

Chỉ cần một cấu tử i nào đó tuân theo triệt để định luật Raun ở mọi nồng độ là đủ để cho dung dịch là lí tưởng bởi vì có thể chứng minh rằng khi đó các cấu tử khác của dung dịch bắt buộc cũng phải tuân theo triệt để định luật Raun ở mọi thành phần (xem §3).

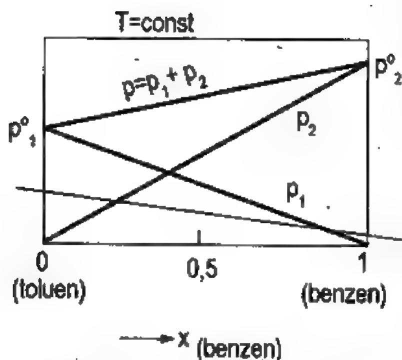
2. Áp suất hơi bão hoà của dung dịch lỏng lí tưởng

Giả thử hỗn hợp hai chất lỏng 1 và 2 là dung dịch lỏng lí tưởng. Trong trường hợp chung, giả thiết cả hai cấu tử đều bay hơi. Nếu áp suất hơi của chúng là đủ bé để pha hơi cân bằng với dung dịch có thể coi là hỗn hợp khí lí tưởng thì khi đó hoạt áp trùng với áp suất riêng phần, $f_1 = p_1$ và $f_2 = p_2$. Đối với dung dịch lỏng lí tưởng, những áp suất riêng phần này phải tuân theo triệt để định luật Raun ở mọi nồng độ :

$$p_1 = p_1^o x_1 = p_1^o (1 - x_2) \qquad \text{(IX.3)}$$

$$p_2 = p_2^o x_2 \qquad \text{(IX.4)}$$

Như vậy, p_1 và p_2 đều là hàm bậc nhất của thành phần của dung dịch lỏng, biểu thị bằng phần mol x_2 của cấu tử 2. Đường biểu diễn của



Hình IX-1. Sự phụ thuộc áp suất hơi riêng phần và toàn phần vào thành phần dung dịch lỏng lí tưởng

chúng trong giản đồ áp suất – thành phần của dung dịch lỏng (hình IX–1) là những đường thẳng, do đó về nguyên tắc chỉ cần được xác định bởi 2 điểm là đủ, thí dụ đối với $x_2 = 0$ (cấu tử 1 nguyên chất) và $x_2 = 1$ (cấu tử 2 nguyên chất).

Áp suất hơi toàn phần của dung dịch bằng :

$$p = p_1 + p_2 = p_1^o(1 - x_2) + p_2^o x_2$$

$$p = p_1^o + (p_2^o - p_1^o)\, x_2 \qquad \text{(IX.5)}$$

Vậy áp suất hơi toàn phần của dung dịch lỏng lí tưởng cũng là hàm bậc nhất của x_2 và cũng biểu thị bằng một đường thẳng (hình IX–1).

§2. DUNG DỊCH THỰC. SAI LỆCH DƯƠNG VÀ ÂM SO VỚI ĐỊNH LUẬT RAUN

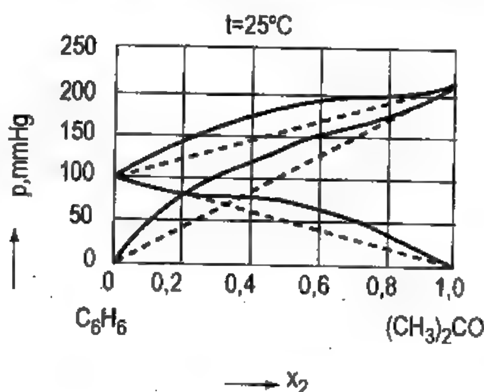
1. Sai lệch dương và âm so với định luật Raun

Đối với dung dịch thực (không lí tưởng), áp suất hơi riêng phần p (nếu hơi là lí tưởng) hoặc hoạt áp f_i (nếu hơi là không lí tưởng) có những giá trị lớn hơn (sai lệch *dương*) hoặc bé hơn (sai lệch *âm*) so với những giá trị tính theo định luật Raun.

a) Hình IX–2 trình bày những đường đẳng nhiệt (đường cong nét liền) biểu diễn sự phụ thuộc áp suất hơi riêng phần và toàn phần vào thành phần của dung dịch benzen–axeton là một trong những hệ có *sai*

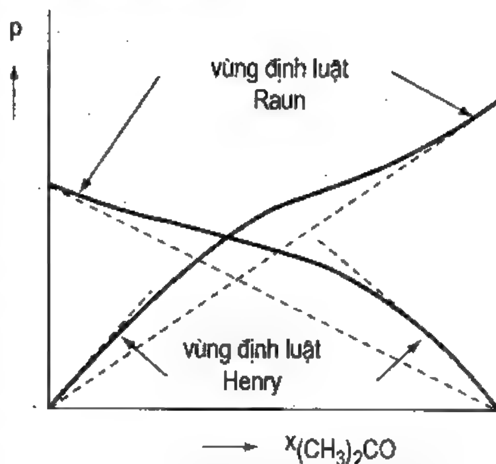
lệch dương về áp suất hơi so với định luật Raun. Những đường thẳng chấm chấm ứng với trường hợp nếu dung dịch là lí tưởng.

Chú ý rằng phía bên trái giản đồ là vùng dung dịch loãng axeton trong benzen. Ở đây, đối với x_{axeton} bé, benzen đóng vai trò là dung môi có áp suất hơi p_1 tuân theo định luật Raun trên một khúc đường nhỏ (phần đường cong áp suất hơi p_1 của benzen trùng với đường thẳng chấm chấm) (hình IX–3), còn axeton là chất tan, áp suất hơi p_2 của nó tuân theo định luật Henry, $p_2 = p_{axeton} = kx_{axeton}$ (đường cong áp suất hơi p_2 của axeton ở đó là một khúc đường thẳng).

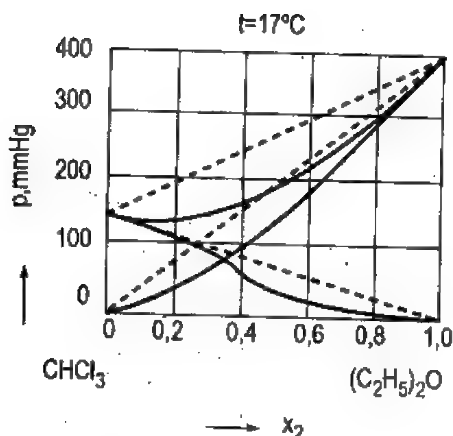


Hình IX-2. Áp suất hơi trong hệ benzen – axeton (sai lệch dương)

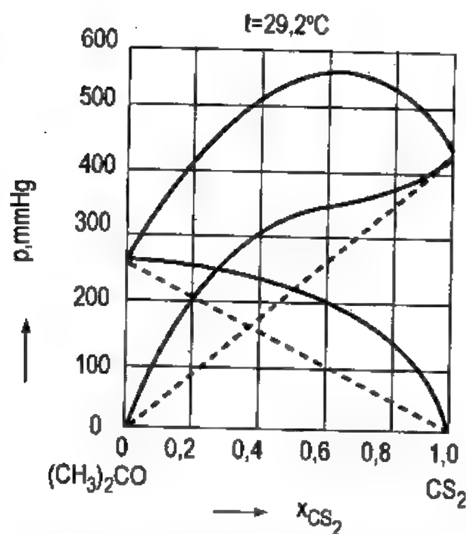
Ở phía phải giản đồ cũng có một vùng dung dịch loãng benzen trong axeton. Ở đây đối với những nồng độ bé của benzen ($x_1 < 0,1$) axeton đóng vai trò là dung môi, áp suất hơi p_2 của nó tuân theo định luật Raun (phần đường cong p_2 của axeton trùng với đường thẳng chấm chấm) còn benzen đóng vai trò là chất tan, áp suất hơi p_1 của nó tuân theo định luật Henry.



Hình IX-3. Để minh hoạ vùng định luật Raun và vùng định luật Henry trong hệ benzen – axeton (sai lệch dương)



Hình IX-4. Áp suất hơi trong hệ clorofoc-ete etylic (sai lệch âm)



Hình IX-5. Áp suất hơi trong hệ axeton–cacbon sunfua (sai lệch dương có cực đại).

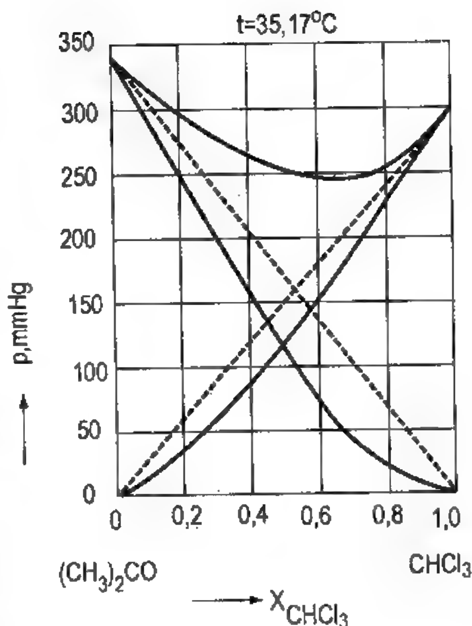
Đối với những hệ có sai lệch dương, ở những vùng dung dịch loãng, áp suất hơi của chất tan lớn hơn so với áp suất tính nếu dung dịch là lí tưởng ($k > p_2^o$).

b) Hình IX–4 trình bày giản đồ áp suất hơi – thành phần đối với hệ clorofoc–ete etylic là hệ có *sai lệch âm* so với định luật Raun. Những vùng dung dịch loãng là khá rõ đối với $x_{CHCl_3} < 0,05$ và đối với $x_{ete} < 0,1$. Ở những vùng đó, áp suất hơi của chất tan bé hơn so với dung dịch lí tưởng ($k < p_2^o$).

c) Có những hệ mà sự sai lệch so với định luật Raun là đủ lớn, làm cho đường cong áp suất hơi toàn phần có *cực đại* (hình IX–5, hệ axeton – cacbon sunfua) hoặc *cực tiểu* (hình IX–6, hệ axeton – clorofoc).

Áp suất hơi bão hoà của những cấu tử lỏng nguyên chất mà càng gần nhau (ở cùng nhiệt độ) thì những sai lệch nhỏ về phía dương cũng như âm so với định luật Raun là đã có thể làm xuất hiện cực đại hoặc cực tiểu trên đường biểu diễn áp suất hơi toàn phần của hệ theo thành phần của dung dịch.

d) Những dung dịch có *sai lệch dương* về áp suất hơi thường *hấp thụ nhiệt* khi chúng được hình thành từ những cấu tử nguyên chất, nói cách khác, nhiệt hình thành dung dịch có dấu dương (theo quy ước về dấu trong nhiệt động lực học). Trái lại, đối với dung dịch có *sai lệch âm*, nhiệt hình thành dung dịch thường có dấu âm, tức là sự hình thành dung dịch này *toả nhiệt*. Nói chung, dấu của sai lệch so với định luật Raun và dấu của nhiệt hình thành dung dịch thường trùng nhau.



Hình IX-6. Áp suất hơi trong hệ axeton–clorofoc (sai lệch âm có cực tiểu)

2. Nguyên nhân. Nếu những phân tử A và B trong dung dịch hút nhau với lực yếu hơn lực hút giữa những phân tử A với nhau hoặc B với nhau thì dĩ nhiên chúng rời bỏ pha lỏng để chuyển thành hơi tương đối dễ dàng hơn so với những cấu tử lỏng nguyên chất, do đó gây ra những sai lệch dương về áp suất hơi so với định luật Raun. Trường hợp đó thường gặp khi có sự khác nhau rõ rệt về áp suất nội hoặc về tính phân cực của hai cấu tử lỏng, thí dụ như khi hoà tan một chất có cực vào một dung môi không cực (trường hợp axeton trong CS_2). Vì sự rời xa nhau của những phân tử A hoặc B trong quá trình hình thành dung dịch đòi hỏi phải tiêu thụ năng lượng từ ngoài dưới dạng nhiệt cho nên dung dịch có sai lệch dương thường hấp thụ nhiệt. Ngoài ra, nếu không có những yếu tố khác làm phức tạp thêm thì sự hình thành loại dung dịch đó có thể có kèm sự *tăng thể tích* do chỗ các phân tử ở xa nhau hơn so với khi chúng ở trong các cấu tử lỏng nguyên chất (tuy nhiên, điều này chưa thành một quy tắc rõ rệt).

Nếu những phân tử A và B trong dung dịch hút nhau với những lực mạnh hơn lực hút giữa A với A hoặc giữa B với B trong cấu tử lỏng nguyên chất thì khả năng chuyển chúng từ dung dịch lỏng lên pha hơi sẽ giảm đi, do đó có *sai lệch âm* về áp suất hơi so với định luật Raun. Sự lại gần nhau hơn của các phân tử trong dung dịch giải phóng năng

lượng tỏa ra ngoài dưới dạng nhiệt, do đó nhiệt hình thành loại dung dịch này thường có dấu âm (*toả nhiệt*). Trong một số trường hợp, tương tác hút giữa các cấu tử có thể dẫn tới những quá trình hoá học (sonvat hoá, hình thành liên kết hiđro, hình thành hợp chất hoá học v.v...). Những trường hợp này dễ xảy ra trong những hệ mà cả hai cấu tử đều có cực, thí dụ axeton và clorofoc có thể hình thành liên kết hiđro giữa chúng với nhau và tạo nên phức hợp $Cl_3CH...OC(CH_3)_2$. Trong những hệ như vậy, sự hình thành dung dịch thường toả ra nhiều nhiệt và áp suất hơi có sai lệch âm mạnh so với định luật Raun.

Cần lưu ý là những yếu tố gây ra sai lệch dương và âm có thể tác dụng đồng thời trong dung dịch, do đó những sai lệch quan sát được thường là kết quả tổ hợp những sai lệch mâu thuẫn nhau về dấu.

§3. HỆ THỨC ĐUHEM – MACGULEXƠ (Margules)

1. Thiết lập hệ thức Đuhem – Macgulexơ

Theo hệ thức Gipxơ – Đuhem, đối với dung dịch lỏng hai cấu tử 1 và 2, ở T, p const, ta có :

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \qquad \text{(IX.6)}$$

Vì thế hoá học của các cấu tử trong dung dịch lỏng chỉ thay đổi rất ít theo biến thiên của áp suất chung nên có thể áp dụng (IX.6) ở T = const đối với toàn bộ dãy thành phần của hệ mà không cần phải kể tới ảnh hưởng của áp suất chung, miễn là hiệu giữa áp suất hơi riêng phần của hai cấu tử phải không quá lớn.

Điều kiện cân bằng giữa dung dịch lỏng và hơi bão hoà của nó là :

$$\mu = \mu_i^L = \mu_i^K = \mu_i^o\ (T) + RT\ln f_i$$

(L = pha lỏng, K = pha khí (hơi)). Do đó biến thiên đẳng nhiệt của thế hoá học có dạng :

$$d\mu_i = RTd\ln f_i \qquad (T = \text{const})$$

Sau khi loại bỏ số hạng RT = const, (IX.6) trở thành :

$$x_1 d\ln f_1 + x_2 d\ln f_2 = 0 \qquad (T = \text{const}) \qquad \text{(IX.7)}$$

từ đó :

$$d\ln f_2 = -\frac{x_1}{x_2}\, d\ln f_1 \qquad (T = const) \qquad (IX.8)$$

(IX.7) có thể viết :

$$x_1 \frac{df_1}{f_1} + x_2 \frac{df_2}{f_2} = 0 \qquad (T = const) \qquad (IX.9)$$

Chia hai vế với dx_1 và nhớ rằng $dx_1 = -dx_2$ (vì đối với dung dịch 2 cấu tử, $x_1 + x_2 = 1$) sẽ được :

$$\frac{x_1}{f_1} \cdot \frac{df_1}{dx_1} = \frac{x_2}{f_2} \cdot \frac{df_2}{dx_2}$$

hoặc :

$$\frac{df_1 / dx_1}{f_1 / x_1} = \frac{df_2 / dx_2}{f_2 / x_2} \quad (T = const) \qquad (IX.10)$$

Những hệ thức từ (IX.7) đến (IX.10) đều gọi là *hệ thức Đuhem – Macgulexơ*, là một biến cách của hệ thức Gipxơ – Đuhem (IX.6) đối với dung dịch lỏng hai cấu tử. Nó cho sự liên hệ đơn giản giữa hoạt áp riêng phần của hai cấu tử đối với các thành phần khác nhau của dung dịch lỏng ở T = const. Hệ thức Đuhem – Macgulexơ thường được dùng khi pha hơi của dung dịch có thể coi là hỗn hợp khí lí tưởng. Khi đó $f_1 = p_1$, $f_2 = p_2$ và hệ thức Đuhem – Macgulexơ sẽ có những dạng :

$$x_1 d\ln p_1 + x_2 d\ln p_2 = 0 \qquad (T = const) \qquad (IX.7a)$$

$$d\ln p_2 = -\frac{x_1}{x_2}\, d\ln p_1 \qquad (T = const) \qquad (IX.8a)$$

$$x_1 \frac{dp_1}{p_1} + x_2 \frac{dp_2}{p_2} = 0 \qquad (T = const) \qquad (IX.9a)$$

$$\frac{dp_1 / dx_1}{p_1 / x_1} = \frac{dp_2 / dx_2}{p_2 / x_2} \qquad (T = const) \qquad (IX.10a)$$

2. Áp dụng hệ thức Đuhem – Macgulexơ cho dung dịch lí tưởng

a) Nhắc về phương trình bậc nhất, dạng y = ax. Đạo hàm của nó là : dy/dx = a, nhưng y/x = a, vậy dy/dx = y/x. Đó là phương trình đường thẳng đi qua gốc tọa độ.

b) Áp dụng. Như được biết, đối với dung dịch lỏng lí tưởng, đường biểu diễn p_1 theo thành phần dung dịch là một đường thẳng đi qua gốc toạ độ, tức là $dp_1/dx_1 = p_1/x_1$. Khi $x_1 = 1$ (cấu tử 1 nguyên chất) thì $p_1 = p_1^o$ do đó :

$$\frac{dp_1}{dx_1} = \frac{p_1}{x_1} = \frac{p_1^o}{1}$$

từ đó $p_1 = p_1^o x_1$, đó chính là định luật Raun. Khi hệ thức này được nghiệm đúng với mọi x_1 (đường biểu diễn là đường thẳng) thì theo hệ thức Đuhem – Macgulexơ (IX.10a), bắt buộc cũng phải có :

$$\frac{dp_2}{dx_2} = \frac{p_2}{x_2} = \frac{p_2^o}{1}$$

tức là $p_2 = p_2^o x_2$. Chỉ cần một cấu tử nghiệm đúng định luật Raun ở mọi nồng độ là cấu tử thứ hai cũng phải tuân theo định luật Raun ở mọi nồng độ.

§4. ĐỊNH LUẬT KÔNÔVALÔP (1881). SO SÁNH THÀNH PHẦN HƠI VỚI THÀNH PHẦN DUNG DỊCH LỎNG

1. Quan hệ giữa áp suất hơi bão hoà và nhiệt độ sôi của chất lỏng

Trở lại hình VIII–1, ta thấy rằng trong các chất lỏng đem so sánh với nhau (nguyên chất cũng như hỗn hợp), chất lỏng nào có áp suất hơi bão hoà cao nhất ở cùng nhiệt độ, chất lỏng đó sẽ có nhiệt độ sôi thấp nhất.

Đối với dung dịch lỏng 2 cấu tử, áp suất hơi toàn phần của nó phụ thuộc vào thành phần của dung dịch, do đó nhiệt độ sôi cũng là hàm của thành phần. Khi áp suất hơi đi qua cực đại tại một thành phần xác định nào đó thì đối với thành phần này, nhiệt độ sôi của dung dịch đi qua cực tiểu. Ngược lại, khi dung dịch có áp suất hơi toàn phần cực tiểu thì nhiệt độ sôi của nó phải cực đại.

2. Sự khác nhau giữa thành phần của dung dịch lỏng và thành phần hơi bão hoà của nó. Định luật Kônôvalôp

a) Pha lỏng là dung dịch lí tưởng. Pha hơi là hỗn hợp khí lí tưởng. Gọi x_1 và x_2 là phần mol của cấu tử 1 và 2 trong dung dịch lỏng, y_1 và y_2 là phần mol của chúng trong pha hơi cân bằng với dung dịch lỏng ở T = const, p_1 và p_2 là áp suất hơi riêng phần của chúng trong pha hơi. Áp suất hơi toàn phần của dung dịch là $p = p_1 + p_2$. Ta có, đối với pha hơi :

$$p_1 = py_1 \; ; \qquad p_2 = py_2$$

Mặt khác, vì dung dịch lỏng là lí tưởng, nên có định luật Raun :

$$p_1 = p_1^o x_1 \; ; \qquad p_2 = p_2^o x_2$$

do đó :

$$\frac{y_2}{y_1} = \frac{p_2}{p_1} = \frac{p_2^o x_2}{p_1^o x_1} \text{ hoặc } = \frac{y_2/y_1}{x_2/x_1} = \frac{p_2^o}{p_1^o} \qquad \text{(IX.11)}$$

Hệ thức này cho thấy :

1) Nếu $p_2^o = p_1^o$ thì $y_2/y_1 = x_2/x_1$, nghĩa là đối với dung dịch lí tưởng của 2 chất lỏng 1 và 2 chỉ khi nào áp suất hơi bão hoà của chúng ở dạng nguyên chất bằng nhau ($p_1^o = p_2^o$) ở cùng nhiệt độ thì thành phần pha hơi mới bằng đúng thành phần của dung dịch ở mọi nhiệt độ. Trường hợp đó rất hiếm, thí dụ có thể gặp ở hỗn hợp 2 chất lỏng đồng phân quang học. Khi đó áp suất hơi toàn phần của dung dịch ở T = const là hằng số và luôn luôn bằng p_1^o. Thực vậy :

$$p = p_1 + p_2 = p_1^o x_1 + p_2^o x_2 = p_1^o (x_1 + x_2) = p_1^o$$

(vì $p_1^o = p_2^o$ và $x_1 + x_2 = 1$).

Đường biểu diễn của p trong giản đồ p – x là một đường thẳng ngang, song song với trục x. Nhiệt độ sôi của dung dịch đó (ở p = const) cũng là hằng số.

2) Nếu $p_2^o \neq p_1^o$ thì thành phần pha hơi sẽ khác thành phần dung dịch lỏng. Giả thiết cấu tử 2 dễ bay hơi hơn cấu tử 1, tức là $p_2^o > p_1^o$ (khi thêm nó vào dung dịch lí tưởng nó sẽ làm tăng áp suất hơi toàn phần của dung dịch). Khi đó, theo (IX.11) :

$$\frac{y_2}{y_1} > \frac{x_2}{x_1}$$

Kết quả này dẫn tới định luật quan trọng gọi là *định luật Kônôvalôp thứ nhất*, do nhà bác học Nga Đ. P. Kônôvalôp (1856 – 1929), học trò của Đ. I. Menđêlêep, khám phá ra năm 1881. Định luật Kônôvalôp thứ nhất có thể phát biểu :

Trong dung dịch hai chất lỏng, pha hơi so với pha lỏng cân bằng với nó sẽ tương đối giàu cấu tử nào mà sự thêm cấu tử đó vào dung dịch ở nhiệt độ không đổi làm tăng áp suất hơi toàn phần của dung dịch, tức là làm giảm nhiệt độ sôi của dung dịch tại áp suất đã cho.

b) Pha lỏng là dung dịch không lí tưởng, pha hơi là hỗn hợp khí lí tưởng. Khi pha lỏng là dung dịch không lí tưởng, thì không có hệ thức tổng quát có dạng đơn giản (IX.11) như đối với dung dịch lí tưởng. Tuy nhiên, định luật Kônôvalôp I vẫn luôn luôn đúng. Ngoài ra, trong một số trường hợp, có thể có thêm định luật Kônôvalôp II (không có định luật Kônôvalôp II đối với dung dịch lí tưởng ; chỉ dung dịch không lí tưởng mới có thể có). Cả hai định luật đều do Đ. P. Kônôvalôp tìm ra năm 1881.

Đối với dung dịch không lí tưởng, có thể thiết lập cả 2 định luật Kônôvalôp một cách đơn giản dựa vào hệ thức Đuhem – Macgulexơ (IX.10a) trong đó ta thay x_1 bằng $1-x_2$ và thay dx_1 bằng $dx_1 = -dx_2$ ở T = const :

$$\frac{dp_1/dx_1}{p_1/x_1} = \frac{dp_1/d(1-x_2)}{p_1/(1-x_2)} = \frac{dp_2/dx_2}{p_2/x_2}$$

tức là :

$$\frac{dp_1}{d(1-x_2)} = \frac{dp_2}{dx_2}\cdot\frac{p_1}{p_2}\cdot\frac{x_2}{1-x_2}$$

Chú ý rằng áp suất hơi p_1 và p_2 tỉ lệ với phần mol trong pha hơi, tức là $p_1/p_2 = y_1/y_2 = (1-y_2)/y_2$, do đó, hệ thức trên có thể viết :

$$\frac{dp_1}{dx_2} = -\frac{dp_2}{dx_2}\cdot\frac{x_2}{1-x_2}\cdot\frac{1-y_2}{y_2}$$

Từ $p = p_1 + p_2$ suy ra $dp = dp_1 + dp_2$. Chia 2 vế của đẳng thức này với dx_2 và thay dp_1/dx_2 bằng biểu thức trên sẽ được :

$$\frac{dp}{dx_2} = \frac{dp_2}{dx_2}\left[1-\left(\frac{x_2}{1-x_2}\cdot\frac{1-y_2}{y_2}\right)\right]$$

Nhưng :

$$\left[1-\left(\frac{x_2}{1-x_2}\cdot\frac{1-y_2}{y_2}\right)\right] = \frac{(1-x_2)y_2 - x_2(1-y_2)}{(1-x_2)y_2} =$$

$$= \frac{y_2 - x_2y_2 - x_2 + x_2y_2}{(1-x_2)y_2} = \frac{y_2 - x_2}{(1-x_2)y_2}$$

do đó :

$$\frac{dp}{dx_2} = \frac{dp_2}{dx_2}\cdot\frac{y_2 - x_2}{(1-x_2)y_2} \qquad (T = \text{const}) \qquad \text{(IX.12)}$$

Từ hệ thức này rút ra 2 kết luận :

1) Nếu $(dp/dx_2) > 0$ thì bắt buộc $(dp_2/dx_2) > 0$ vì khi tăng x_2 (thêm dần cấu tử 2 vào dung dịch lỏng ở T = const), p_2 có tăng thì p toàn phần mới có thể tăng được. Khi đó, theo (IX.12) phải có $y_2 > x_2$ (bởi vì ở mẫu

số có $y_2 > 0$ và $(1 - x_2) > 0$). Như vậy là đã thiết lập được *định luật Kônôvalôp I đối với dung dịch lỏng không lí tưởng, phát biểu như sau :*

Đối với dung dịch lỏng lí tưởng cũng như không lí tưởng, pha hơi so với dung dịch lỏng cân bằng với nó luôn luôn tương đối giàu cấu tử nào mà sự thêm vào dung dịch làm tăng áp suất hơi toàn phần của hệ ở nhiệt độ không đổi.

2) Nếu $(dp/dx_2) = 0$ thì vì $(dp_2/dx_2) \neq 0$ và $(1 - x_2)y_2 \neq 0$ cho nên theo (IX.12) phải có $y_2 = x_2$. Khi xây dựng đường biểu diễn $p = f(x_2)$, tại những điểm x_2 nào mà $(dp/dx_2) = 0$ thì tại đó, đường biểu diễn phải đi qua cực trị (cực đại hoặc cực tiểu). Theo kết quả vừa rút ra thì tại những điểm cực trị đó, thành phần pha hơi phải bằng đúng thành phần pha lỏng cân bằng với nó ($y_2 = x_2$). Điều này cũng phải xảy ra tại những điểm ứng với cực đại hay cực tiểu trên đường cong nhiệt độ sôi của dung dịch theo thành phần dung dịch (bởi vì cực đại về áp suất hơi của chất lỏng ứng với cực tiểu về nhiệt độ sôi của nó và ngược lại).

Kết quả đó dẫn tới *định luật Kônôvalôp II* đối với những dung dịch không lí tưởng nào mà áp suất hơi toàn phần có sai lệch dương (so với định luật Raun) tới mức có cực đại hoặc có sai lệch âm tới mức có cực tiểu. Định luật Kônôvalôp II phát biểu như sau :

Điểm cực đại hay cực tiểu trên đường cong biểu diễn áp suất hơi toàn phần (hoặc nhiệt độ sôi) của dung dịch theo thành phần của dung dịch ứng với những dung dịch có thành phần bằng thành phần của hơi cân bằng với nó.

Những dung dịch như thế gọi là *dung dịch đẳng phí.*

3. Hỗn hợp đẳng phí. Dung dịch hoặc hỗn hợp đẳng phí còn được gọi là *hỗn hợp sôi không đổi* (azeotrope, từ những chữ Hilạp Zeo = sôi, a = không và tropos = thay đổi), nghĩa là những hỗn hợp lỏng đó sôi ở nhiệt độ cố định, không đổi, giống như chất lỏng nguyên chất (dĩ nhiên dưới áp suất khí quyển ngoài không đổi). Khi cất những hỗn hợp đẳng phí thì ta thu được ngưng dịch có thành phần giống hệt thành phần hỗn hợp đó. Do đó, về nguyên tắc, không thể nào tách được hoàn toàn những cấu tử của hỗn hợp đẳng phí bằng sự cất "đẳng áp", nghĩa là áp suất không đổi.

Đối với hỗn hợp đẳng phí, khi làm thay đổi áp suất thì không những nhiệt độ sôi thay đổi, mà cả thành phần của hỗn hợp đẳng phí cũng thay đổi, điều này chứng tỏ *hỗn hợp đẳng phí không phải là những hợp chất hoá học* có thành phần xác định như trước kia

người ta tưởng lầm (dưới những áp suất khác nhau, những hợp chất xác định sôi ở những nhiệt độ khác nhau nhưng thành phần của chúng không thay đổi).

Thí dụ điển hình về hỗn hợp đẳng phí là *hỗn hợp nước rượu etylic* C_2H_5OH, hỗn hợp này sôi ở $t = 78,15^oC$ (cực tiểu nhiệt độ sôi, vì nhiệt độ sôi của nước nguyên chất là $t = 100^oC$ và của rượu etylic nguyên chất là $t = 78,3^oC$) tại áp suất khí quyển ngoài 1atm, ứng với thành phần đẳng phí là 95,57% khối lượng C_2H_5OH, tức là 89,4% mol C_2H_5OH trong hỗn hợp đẳng phí. Thành phần đẳng phí của hỗn hợp đẳng phí nước – rượu etylic thay đổi theo áp suất như sau :

Áp suất, atm	1,0	0,5	0,25	0,125
% mol C_2H_5OH	89,4	91,5	94,1	99,7

tức là thành phần đẳng phí chuyển dịch dần về phía rượu etylic nguyên chất khi làm hạ thấp dần áp suất. Bằng cách đó có thể thu được rượu etylic thực tế nguyên chất. Tuy nhiên phương pháp này không kinh tế.

Cuối cùng, về hỗn hợp đẳng phí, ta có thể đưa ra nhận xét sau đây : *Hỗn hợp đẳng phí là hỗn hợp có sai lệch tối đa so với tính lí tưởng mà vẫn bảo toàn được tính tan hoàn toàn vào nhau theo bất kì tỉ lệ nào của hai cấu tử lỏng* ; một sai lệch nhỏ, phụ thêm, đối với tính lí tưởng, sẽ làm cho hỗn hợp tách ra thành hai lớp lỏng riêng rẽ (hiện tượng *chia lớp)*, tức là làm xuất hiện những vùng có tính tan hạn chế của hai cấu tử lỏng.

4. Giản đồ áp suất – thành phần, nhiệt độ sôi – thành phần. Hình IX–7 trình bày giản đồ áp suất hơi toàn phần của dung dịch theo thành phần (cột A), giản đồ nhiệt độ sôi – thành phần (cột B) và giản đồ $y_2 - x_2$ về quan hệ so sánh giữa thành phần pha hơi và pha lỏng (cột C) đối với những trường hợp khác nhau như sau :

Hàng I – Dung dịch lí tưởng ;

Hàng II – Dung dịch không lí tưởng có sai lệch dương về áp suất hơi chưa tới mức có cực đại ;

Hàng III – Dung dịch không lí tưởng có sai lệch âm về áp suất hơi chưa tới mức có cực tiểu ;

Hàng IV – Dung dịch không lí tưởng có sai lệch dương tới mức có cực đại áp suất hơi và do đó có cực tiểu nhiệt độ sôi.

Hàng V – Dung dịch không lí tưởng có sai lệch âm tới mức có cực tiểu áp suất hơi và do đó có cực đại nhiệt độ sôi.

Cột A là những đường đẳng nhiệt về áp suất hơi toàn phần của dung dịch theo thành phần dung dịch (đường nét liền $p - x_2$) và theo thành phần của hơi (đường chấm chấm

$p - y_2$). Thành phần dung dịch lỏng biểu thị qua phần mol x_2 của cấu tử 2 và thành phần của hơi biểu thị qua phần mol y_2 của cấu tử 2 trong pha hơi đều được ghi *trên cùng một trục hoành*. Chú ý rằng hai đường $p - x_2$ và $p - y_2$ bao giờ cũng gặp nhau tại hai đầu mút p_1^o và p_2^o ứng với cấu tử 1 và 2 nguyên chất : thành phần pha lỏng và hơi của cùng một chất nguyên chất bao giờ cũng bằng nhau.

Cũng chú ý rằng đường $p-y_2$ (chấm chấm) bao giờ cũng ở dưới đường $p - x_2$ (nét liền). Đường đẳng nhiệt $p-x_2$ gọi là *đường lỏng* (tiếng La Tinh *liquidus* = đường lỏng). Nó là biên giới của vùng pha lỏng đồng thể ở trên nó. Đường đẳng nhiệt $p - y_2$ gọi là *đường hơi* hay *đường sương*. Nó là biên giới của vùng pha hơi đồng thể ở dưới nó. Vùng nằm giữa đường lỏng và đường hơi là vùng dị thể có hai pha lỏng và hơi tồn tại đồng thời.

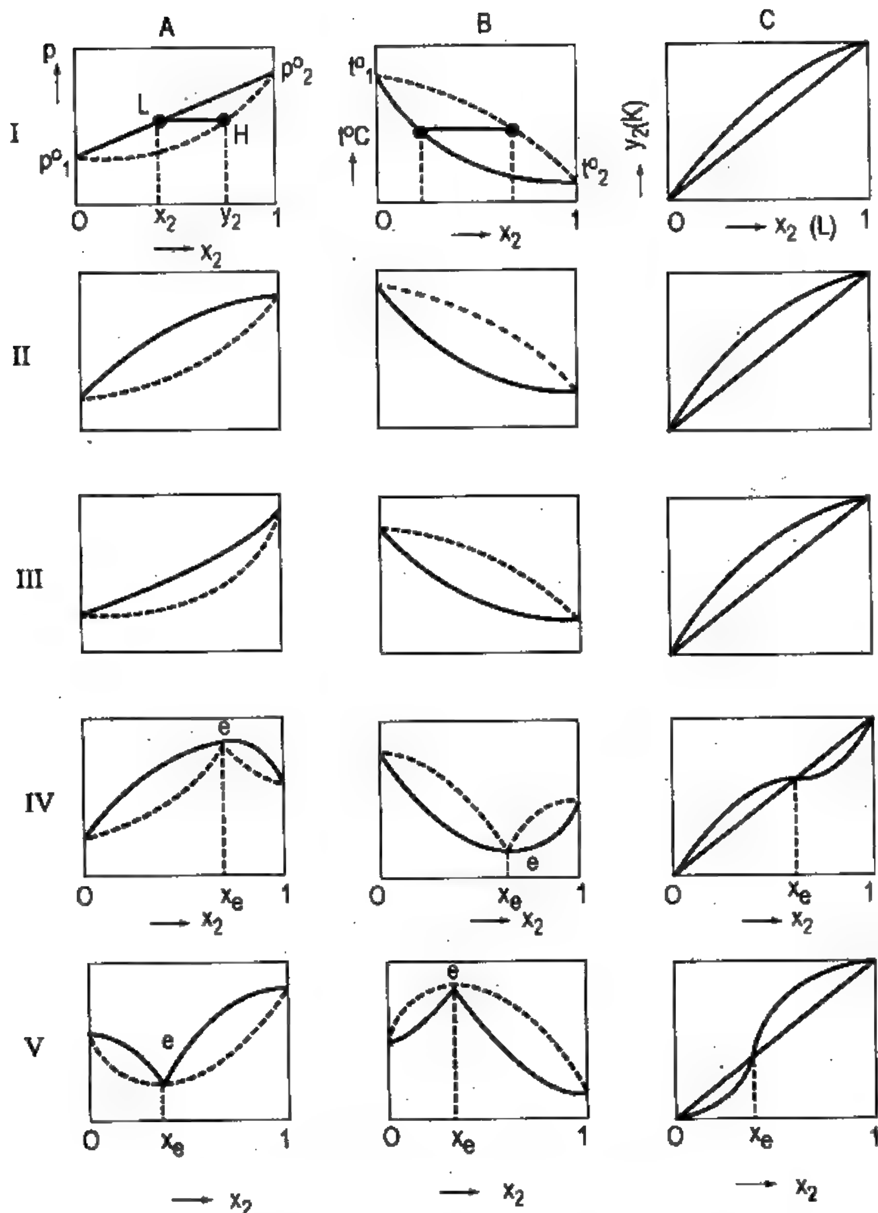
Chú ý rằng đường $p - y_2$ bao giờ cũng là một đường cong, dù rằng đường $p-x_2$ tương ứng với nó có thể là đường thẳng (trường hợp dung dịch lí tưởng).

Cột B là những đường đẳng áp về nhiệt độ bắt đầu sôi của dung dịch theo thành phần dung dịch (đường nét liền $t-x_2$) và theo thành phần của hơi (đường chấm chấm $t-y_2$). Thành phần dung dịch lỏng (x_2) và thành phần hơi (y_2) được ghi trên cùng một trục hoành giống như trường hợp những giản đồ thuộc cột A.

Chú ý khi chuyển từ cột A sang B thì quan hệ bị đảo ngược. Cấu tử 1 nguyên chất có áp suất hơi bão hoà thấp thì có nhiệt độ sôi cao còn cấu tử 2 nguyên chất có áp suất hơi bão hoà cao thì có nhiệt độ sôi thấp (ở các giản đồ trên hình IX–7), cấu tử 2 luôn luôn được giả thiết là cấu tử có áp suất hơi bão hoà cao). Đường $t-y_2$ (thành phần hơi, đường chấm chấm) luôn ở trên đường $t-x_2$ (thành phần dung dịch lỏng, đường nét liền). Đường $t - x_2$ là *đường lỏng*, biên giới của vùng pha lỏng đồng thể ở dưới nó, còn đường $t-y_2$ là *đường hơi* hay *đường sương*, biên giới của vùng pha hơi đồng thể ở trên nó. Vùng bên trong đường lỏng và đường hơi là vùng dị thể hai pha lỏng và hơi cân bằng với nhau.

Điểm cực đại trên đường cong áp suất hơi ứng với cực tiểu trên đường cong nhiệt độ sôi và ngược lại. Tại những điểm đó, theo định luật Kônôvalôp II, dung dịch lỏng và hơi bão hoà của nó có thành phần bằng nhau, $x_2 = y_2$ (dung dịch đẳng phí). Nói cách khác, tại những điểm đó, đường nét liền (thành phần dung dịch lỏng) và đường chấm chấm (thành phần hơi) phải gặp nhau.

Đối với giản đồ nhiệt độ sôi – thành phần (cột B) các đường $t-x_2$ (nét liền) và $t-y_2$ (chấm chấm) đều là đường cong (kể cả trường hợp dung dịch lí tưởng. Tất cả chỉ có 3 dạng giản đồ nhiệt độ sôi – thành phần, dạng thứ nhất là một hình thoi không có cực trị, ứng với 3 hàng đầu I, II và III, dạng thứ hai, ứng với hàng IV có cực tiểu và dạng thứ ba, ứng với hàng V, có cực đại.



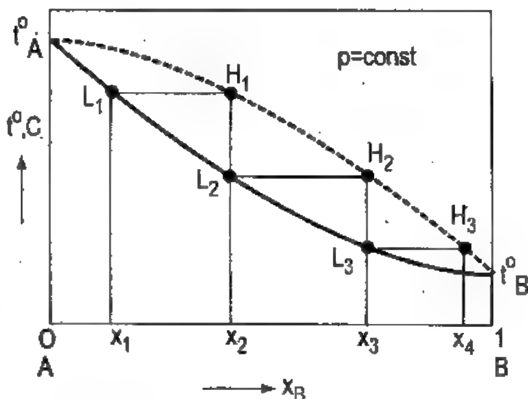
Hình IX–7. Những dạng giản đồ khác nhau về cân bằng lỏng – hơi ở hệ 2 chất lỏng hoà tan hoàn toàn vào nhau không hạn chế.

§5. SỰ CẤT HỖN HỢP HAI CHẤT LỎNG

Khả năng tách dung dịch thành những cấu tử của nó nhờ chưng cất dựa chủ yếu vào sự khác nhau về thành phần cân bằng của pha lỏng và pha hơi.

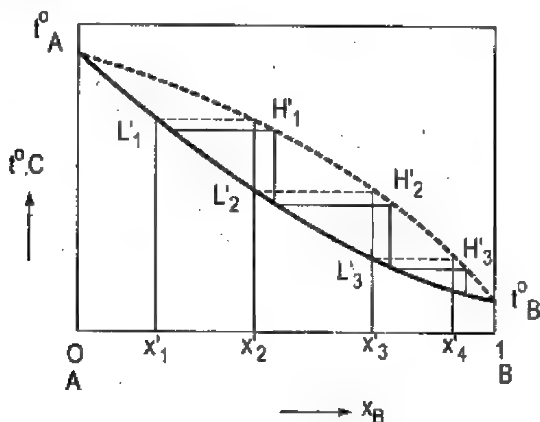
1. Cất phân đoạn

Sơ đồ nguyên tắc *cất phân đoạn* trình bày trên hình IX–8. Hỗn hợp lỏng ban đầu thành phần x_1 sôi ở điểm L_1 cân bằng với lượng hơi nhỏ đầu tiên H_1 thành phần y_1. Sự ngưng tụ tất cả lượng hơi này cho lượng nhỏ ngưng dịch đầu tiên L_2 thành phần $x_2 = y_1$. Đem cất ngưng dịch này lần thứ hai, thu lượng nhỏ hơi đầu tiên H_2 của nó, thành phần y_2 rồi lại làm ngưng tụ tất cả lượng hơi này, được lượng nhỏ ngưng dịch thứ hai L_3 thành phần $x_3 = y_2$. Đem cất ngưng dịch này lần thứ ba, v.v... cứ thế tiếp tục mãi, cuối cùng thu được một lượng nhỏ ngưng dịch chứa cấu tử B (dễ bay hơi) nguyên chất. Như vậy, cất phân đoạn là sự lặp đi lặp lại rất nhiều lần những động tác sơ cấp hoá hơi và ngưng tụ. Mỗi động tác hoá hơi và ngưng tụ được phản ánh trên giản đồ bằng một bậc thang, thí dụ $L_1 H_1 L_2$.



Hình IX–8. Nguyên tắc cất phân đoạn hỗn hợp 2 chất lỏng

Trở lại hỗn hợp lỏng ban đầu, vì nó mất một lượng nhỏ hơi H_1 nên điểm biểu diễn của nó dịch sang bên trái điểm L_1 một ít, thí dụ L_1' (hình IX–9). Sự cất phân



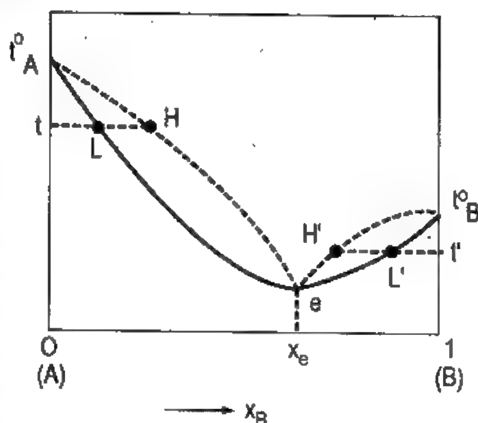
Hình IX-9. Cất phân đoạn

đoạn tiến hành đối với chất lỏng L_1' bằng đường bậc thang L_1' H_1' L_2' H_2' L_3'... cũng sẽ cho một lượng nhỏ B nguyên chất cộng thêm vào lượng nhỏ đầu tiên đã thu được theo đường bậc thang $L_1H_1L_2H_2L_3H_3$... (trên hình IX–9, đường này ghi bằng nét liền). Chất lỏng L_1' trở thành L_1'' ở bên trái L_1' một ít. Nhờ cất phân đoạn nó lại cho một lượng nhỏ B nguyên chất. Như vậy lượng cấu tử này dần dần tăng lên trong khi điểm biểu diễn của chất lỏng ban đầu chuyển dịch dần về điểm t_A^o, nghĩa là bình cất ban đầu cuối cùng sẽ chứa chất lỏng A (khó bay hơi) nguyên chất. Cũng bằng cách đó, những phần chất lỏng L_2, L_3,... L_2', L_3',.... cũng chuyển dịch dần về phía điểm t_A^o và cũng cho A nguyên chất. Như vậy sẽ tách được hỗn hợp lỏng ban đầu thành A nguyên chất ở bình cất và B nguyên chất ở bình ngưng hơi.

Trong sản xuất cũng như trong phòng thí nghiệm, sự cất phân đoạn được tiến hành dưới dạng một quá trình liên tục trong đó những động tác hoá hơi và ngưng tụ từng phần được tự động hóa, ngoài ra còn vận dụng cả phương pháp *đối lưu*, nghĩa là bảo đảm cho hai pha (lỏng và hơi) chuyển động thành hai dòng ngược chiều nhau và tiếp xúc nhau. Quá trình gọi là *tinh cất*.

2. Trường hợp hỗn hợp đẳng phí

Hình IX–10 ứng với hệ có *cực tiểu nhiệt độ sôi*. Giả thử ta xuất phát từ một hỗn hợp ở bên trái điểm đẳng phí e. Khi pha lỏng L sôi ở nhiệt độ t, hơi cân bằng với nó có thành phần H, chứa tương đối nhiều cấu tử B hơn pha lỏng. Do đó nếu tiếp tục sự cất theo kiểu cất phân đoạn thì phần chất lỏng còn lại trong bình cất sẽ tiến dần đến A nguyên chất còn *ngưng dịch sẽ tiến tới hỗn hợp đẳng phí* có thành phần ứng với điểm e, tới đây hỗn hợp đẳng phí sôi không thay đổi thành phần nữa (ở áp suất không đổi) và do đó không có động lực cho sự chưng cất nữa. Như vậy không thể nào tách được hoàn toàn 2 cấu tử A và B của hỗn hợp ban đầu.



Hình IX-10. Giản đồ nhiệt độ sôi – thành phần đối với hệ 2 cấu tử có cực tiểu nhiệt độ sôi

Cũng có thể nói tương tự như vậy nếu hỗn hợp ban đầu ở bên phải điểm đẳng phí e. Pha lỏng L' sôi ở nhiệt độ t' và chứa tương đối nhiều cấu tử B hơn hơi H' cân bằng với

nó. Do đó phần chất lỏng còn lại trong bình cất sẽ tiến dần tới B nguyên chất trong khi *ngưng dịch tiến dần tới hỗn hợp đẳng phí e*.

Về hệ có cực tiểu nhiệt độ sôi có thể kể hệ $H_2O - C_2H_5OH$; $H_2O - CHCl_3$ v.v...

Đối với *hệ có cực đại nhiệt độ sôi*, ta cũng thu được những kết quả tương tự như trên nhưng đảo ngược lại. Những hệ này thường ít gặp hơn hệ có cực tiểu nhiệt độ sôi. Có thể kể hệ $H_2O - HCl$ và hệ $H_2O - HNO_3$.

Để tóm tắt, có thể nói *hỗn hợp đẳng phí có cực tiểu nhiệt độ sôi là ngưng dịch cuối cùng trong sự cất phân đoạn ở áp suất không đổi còn hỗn hợp đẳng phí có cực đại nhiệt độ sôi là phần còn lại cuối cùng trong bình cất trong sự cất phân đoạn đó.*

CHƯƠNG X

PHƯƠNG PHÁP HOẠT ĐỘ

§ 1. HOẠT ĐỘ VÀ HỆ SỐ HOẠT ĐỘ

1. Thế hoá học của cấu tử trong dung dịch lí tưởng và trong dung dịch thực nhưng loãng

Đối với mọi dung dịch lỏng, lí tưởng hay không, cân bằng với hơi bão hoà của nó, ở T và p ngoài không đổi, nếu cấu tử i có mặt cả trong pha lỏng (L) và hơi (K) thì điều kiện cân bằng là :

$$\mu_i = \mu_i^L = \mu_i^K = \mu_i^o(T) + RTln f_i \qquad (X.1)$$

f_i là hoạt áp của i trong hơi ; μ_i^o (T) là số hạng chỉ phụ thuộc vào bản chất của i và vào T.

a) Nếu dung dịch là lí tưởng, ta có định luật Raun $f_i = f_i^o x_i$ với mọi x_i, do đó (X.1) trở thành :

$$\mu_i = \mu_i^o(T) + RTln f_i^o + RTln x_i$$

f_i^o là hoạt áp của i lỏng nguyên chất ở cùng T và p ngoài như dung dịch ; vì f_i^o chỉ phụ thuộc vào i và vào T, p, nên có thể gộp 2 số hạng đầu vế phải đẳng thức trên thành một số hạng chung :

$$\mu_i^o(T, p) = \mu_i^o(T) + RTln f_i^o \qquad (X.2)$$

do đó :

$$\mu_i = \mu_i^o(T, p) + RTln x_i \qquad (X.3)$$

Chú ý μ_i^o (T, p) là thế hoá học của i lỏng nguyên chất ($x_i = 1$), nó phụ thuộc chủ yếu vào T, rất ít vào p.

b) Nếu dung dịch là không lí tưởng nhưng loãng (chính xác là vô cùng loãng), dung môi 1 vẫn tuân theo định luật Raun, do đó thế hoá học của dung môi vẫn có dạng (X.3). Còn chất tan i (i ≥ 2) thì tuân theo định luật Henry $f_i = k_i x_i$, hệ số Henry $k_i \neq f_i^o$, nó là hằng số ở T, p const, tùy theo trường hợp, k_i có thể lớn hơn hay bé hơn f_i^o. Khi đó đối với chất tan i trong dung dịch loãng, (X.1) trở thành :

$$\mu_i = \mu_i^o(T) + RT\ln k_i + RT\ln x_i$$

Vì k_i chỉ phụ thuộc vào i và vào T, p nên cũng có thể đặt :

$$\mu_i^o(T, p) = \mu_i^o(T) + RT\ln k_i \qquad (X.4)$$

Khi đó thế hoá học của chất tan i trong dung dịch thực và loãng cũng sẽ có dạng (X.3). Nhưng $\mu_i^o(T, p)$ trong (X.4) không phải là thế hoá học của chất tan i nguyên chất vì không thể ngoại suy tới $x_i = 1$.

2. Hoạt độ và hệ số hoạt độ

Đối với dung dịch thực và không đủ loãng thì f_i là một hàm phức tạp của x_i, do đó, theo (X.1), thế hoá học $\mu_i = \mu_i^o(T) + RT\ln f_i$ cũng là một hàm phức tạp của x_i, chứ không có dạng đơn giản (X.3). Để bảo toàn dạng đơn giản (X.3) cho thế hoá học μ_i như đối với dung dịch lí tưởng và dung dịch loãng, ta thay nồng độ x_i bằng một đại lượng mới a_i gọi là *hoạt độ* của i sao cho :

$$\mu_i = \mu_i^c + RT\ln a_i \qquad (X.5)$$

μ_i^c là thế hoá học của i ở trạng thái chuẩn (c = chuẩn) là một trạng thái quy ước mà tại đó $\mu_i = \mu_i^c$. Khi đó, từ (X.5) suy ra $a_i = 1$. Vậy ở *trạng thái chuẩn, hoạt độ của i phải bằng đơn vị.*

Dựa vào (X.1) có thể viết, đối với trạng thái chuẩn cũng như đối với bất kì trạng thái cân bằng nào khác :

$$\mu_i^c = \mu_i^o(T) + RT\ln f_i^c$$

Lấy (X.1) trừ đi phương trình này, sẽ được :

$$\mu_i - \mu_i^c = RT\ln \frac{f_i}{f_i^c}$$

Từ (X.5) ta có :

$$\mu_i - \mu_i^c = RT\ln a_i$$

Vậy :

$$\boxed{a_i = \frac{f_i}{f_i^c}} \quad (X.6)$$

Hoạt độ a_i của một cấu tử i bằng tỉ số giữa hoạt áp của i trong hơi bão hoà của dung dịch và hoạt áp của i ở trạng thái chuẩn ở cùng T và p ngoài như đối với dung dịch.

Mức độ sai lệch của i trong dung dịch thực so với những định luật về dung dịch lí tưởng hay dung dịch loãng có thể đặc trưng bằng *hệ số hoạt độ* γ_i là tỉ số giữa hoạt độ và nồng độ của i trong dung dịch thực :

$$\gamma_i = \frac{a}{x_i} = \frac{f_i}{f_i^c x_i} \quad (X.7)$$

3. Ý nghĩa của hoạt độ

Trong dung dịch thực, nồng độ không còn là đại lượng đặc trưng đầy đủ cho dung dịch như đối với dung dịch lí tưởng hay dung dịch loãng. Hoạt độ là hàm được đưa ra[(1)] để thay cho nồng độ trong dung dịch thực. Cũng như nồng độ, *hoạt độ là một đại lượng cường độ*. Đối với dung dịch thực, việc thay nồng độ bằng hoạt độ cũng giống như việc thay áp suất bằng hoạt áp đối với các khí thực.

Có thể coi hoạt độ là một thứ nồng độ hữu hiệu, một thứ nồng độ hoạt động, một thứ nồng độ đã hiệu chính mà tại đó dung dịch thực đạt được những thuộc tính của dung dịch lí tưởng hay của dung dịch loãng.

Cần lưu ý là việc thay nồng độ bằng hoạt độ cũng như thay áp suất bằng hoạt áp là chỉ được phép ở những phương trình đặc trưng cho cân bằng và suy ra trực tiếp hay gián tiếp từ việc sử dụng thế hoá học của các cấu tử. Thí dụ, đối với dung dịch thực, định luật phân bố sẽ biểu thị dưới dạng :

$$\frac{a'}{a''} = \text{const}$$

(1) Hoạt độ là do Liuyt (G.N.Lewis) đề ra năm 1907.

§2. CHỌN TRẠNG THÁI CHUẨN

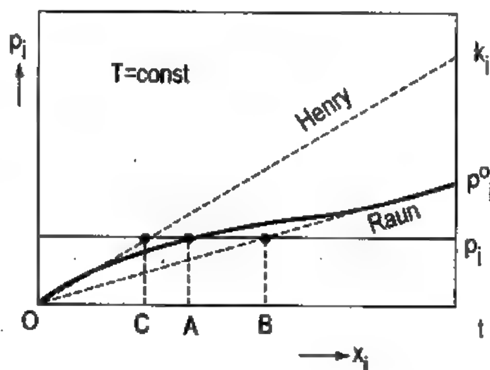
Trạng thái chuẩn là trạng thái mà tại đó $\mu_i = \mu_i^c$ và $a_i = 1$. Đối với hoạt độ và hệ số hoạt độ, việc chọn trạng thái chuẩn của các cấu tử là tùy ý ở mức độ nào đó.

Nói chung, *nên chọn trạng thái chuẩn sao cho khi dung dịch thực đạt được tính chất của dung dịch lí tưởng hay của dung dịch loãng thì hoạt độ trùng với nồng độ, khi đó hệ số hoạt độ $\gamma_i = 1$*. Có hai cách chọn.

Để đơn giản, ta giả thiết *pha hơi là lí tưởng*, khi đó $f_i = p$, (X.6) và (X.7) trở thành :

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^c} \qquad \text{(X.6a)}$$

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{p_i}{p_i^c x_i} \qquad \text{(X.7a)}$$



Hình X-1. Hai cách chọn trạng thái chuẩn.

Trên hình X–1, đường cong nét liền là đường biểu diễn áp suất hơi p_i (giả thiết có sai lệch dương so với định luật Raun) ở T = const của cấu tử i trong dung dịch không lí tưởng theo thành phần x_i của dung dịch. Những đường thẳng chếch chấm chấm là những đường Raun và Henry.

Gọi p_i là áp suất hơi tại điểm có nồng độ $x_i = \overline{OA}$.

1. Cách I chọn trạng thái chuẩn

Nếu i xử sự lí tưởng, nó sẽ có áp suất hơi p_i tại nồng độ ứng với $\overline{OB}$ sao cho $p_i = p_i^o . \overline{OB}$ (định luật Raun). Đặt $\overline{OB} = a^I$, ta được :

$$a_i^I = \frac{p_i}{p_i^o} \tag{X.8}$$

So sánh với (X.6a) ta thấy $p_i^c = p_i^o$, nghĩa là *trạng thái chuẩn của i là trạng thái của i nguyên chất ở cùng T và p ngoài* như dung dịch ; a_i^I là hoạt độ của i khi trạng thái chuẩn của i được chọn như vậy (gọi là cách I). Khi đó (X.7a) trở thành :

$$\gamma_i^I = \frac{a_i^I}{x_i} = \frac{p_i}{p_i^o x_i} \tag{X.9}$$

(X.8) và (X.9) cho thấy *a_i và γ_i đều không có thứ nguyên.*

Đối với *dung dịch lí tưởng*, $p_i = p_i^o x_i$, do đó $\gamma_i^I = 1$ và $a_i^I = x_i$. Nếu dung dịch thực có *sai lệch dương* so với định luật Raun, $p_i > p_i^o x_i$ thì $\gamma_i > 1$ và $a_i > x_i$. Trong trường hợp có *sai lệch âm*, $p_i < p_i^o x_i$, $\gamma_i < 1$ và $a_i < x_i$.

Chú ý khi chọn trạng thái của i nguyên chất làm trạng thái chuẩn, nghĩa là có $a_i = 1$ khi $x_i = 1$ thì từ (X.3) và (X.5) suy ra $\mu_i^c = \mu_i^c(T, p)$, do đó (X.5) trở thành :

$$\mu_i = \mu_i^o(T, p) + RT\ln a_i \tag{X.10}$$

Vì $\mu_i = \overline{G}_i$ và $\mu_i^o(T, p) = G_i^o$ là hàm Gipxơ hay thế đẳng áp đối với 1 mol i nguyên chất, cho nên :

$$\overline{G}_i = G_i^o + RT\ln a_i \tag{X.11}$$

2. Cách II chọn trạng thái chuẩn

Nếu i tuân theo định luật Henry, nó sẽ có áp suất hơi p_i tại nồng độ ứng với $\overline{OC}$ sao cho $p_i = k_i . \overline{OC}$ (hình X–1). Đặt $\overline{OC} = a_i^{II}$, ta được :

$$a_i^{II} = \frac{p_i}{k_i} \tag{X.12}$$

So sánh với (X.6a), ta thấy $p_i^c = k_i$, nghĩa là trạng thái chuẩn của i là trạng thái thu được bằng cách ngoại suy đường thẳng Henry trên hình X-1

cho tới $x_i = 1$. Trong thực tế, i chỉ tuân theo định luật Henry khi nó là chất tan trong dung dịch loãng. Đối với dung dịch thực, không đủ loãng, đặc biệt khi $x_i \to 1$, định luật Henry không tồn tại. Do đó, trạng thái thu được bằng cách ngoại suy đường thẳng Henry cho tới $x_i = 1$ chỉ là một trạng thái giả định, không có thực. Nhưng chính trạng thái giả định này lại được chọn làm trạng thái chuẩn theo cách II. Nó thường được dùng khi i rõ rệt là *chất tan*, chỉ tan có hạn vào dung môi (cấu tử 1) và không hình thành dung dịch lí tưởng với dung môi. Khi đó, *trạng thái chuẩn của chất tan i (i ≥ 2) là trạng thái không có thực của dung dịch có nồng độ của i bằng đơn vị ($x_i = 1$) mà tại đó áp suất hơi của i bằng hệ số Henry k_i của i trong dung dịch vô cùng loãng.*

Cách chọn trạng thái chuẩn như vậy làm cho hệ số hoạt độ γ_i, theo (X.7a) có dạng :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{p_i}{k_i x_i} = \frac{p_i x_i}{p_i^* x_i^*} \qquad \text{(X.13)}$$

Dấu * ứng với dung dịch vô cùng loãng trong đó, theo định luật Henry, $p_i^* = k_i x_i^*$. Hệ thức (X.13) cho thấy *a_i và γ_i đều không có thứ nguyên.*

Đối với vùng dung dịch loãng tuân theo định luật Henry thì $a_i = x_i$ và $\gamma_i = 1$. Đối với mọi vùng khác, sự sai lệch của hệ số hoạt độ γ_i so với 1 sẽ cho một ý kiến về sự sai lệch so với định luật Henry.

Thế hoá học của chất tan 2 trong dung dịch không lí tưởng có dạng :

$$\mu_2 = \mu_2^o(T,p) + RT\ln a_2 = \mu_2^o(T,p) + RT\ln\gamma_2 x_2 \qquad \text{(X.14)}$$

$\mu_2^o(T,p)$ không phải là thế hoá học của cấu tử 2 nguyên chất mà là thế hoá học của cấu tử 2 ở trạng thái chuẩn (khi $a_2 = 1$). Thế hoá học của các chất tan i khác (i ≥ 2) cũng có dạng tương tự như vậy.

Chú ý rằng đối với trạng thái không có thực của dung dịch được chọn làm trạng thái chuẩn, $a_i = 1$, $\gamma_i = 1$, thì trái lại, đối với trạng thái có thực của i nguyên chất (không phải là trạng thái chuẩn), ta có ($x_i = 1$, $p = p_i^o$) :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = a_i = \frac{p_i^o}{k_i} \neq 1 \qquad \text{(X.15)}$$

3. Kết luận

Để kết luận và mở rộng những kết quả trên, ta xét trường hợp tổng quát khi *pha hơi không phải là hỗn hợp khí lí tưởng*. Khi đó các hệ thức trên vẫn đúng, nhưng phải thay p_i bằng f_i.

Đối với mọi cấu tử i, chỉ có một định nghĩa duy nhất về hoạt độ của nó : $a_i = f_i/f_i^c$. Tuy nhiên tuỳ theo cách chọn trạng thái chuẩn mà a_i sẽ nhận những giá trị bằng số khác nhau.

Theo *cách I*, thường được dùng khi các chất lỏng i hoà tan vào nhau theo bất kì tỉ lệ nào và *đóng vai trò tương đương nhau* trong các thuộc tính của dung dịch, trạng thái chuẩn của i là trạng thái thực của i nguyên chất ở cùng T và p ngoài như dung dịch ($f^c = f_i^o$). Khi đó :

$$a_i^I = \frac{f_i}{f_i^o} \quad \text{hoặc } a^I = \frac{p_i}{p_i^o} \text{ (nếu hơi là lí tưởng)}$$

Khi *các cấu tử đóng vai trò không tương đương nhau*, nghĩa là có một cấu tử rõ rệt là *dung môi* (cấu tử 1) còn các cấu tử khác là *chất tan* (gọi là cấu tử i, i ≥ 2), những cấu tử này chỉ tan có hạn vào dung môi, thì trạng thái chuẩn của dung môi 1 vẫn theo cách I, tức là trạng thái thực của dung môi 1 nguyên chất.

Chỉ đối với *chất tan* i (i ≥ 2) không hình thành dung dịch lí tưởng với dung môi người ta mới chọn trạng thái chuẩn theo *cách II*: trạng thái chuẩn là trạng thái không có thực của dung dịch có nồng độ của i bằng đơn vị mà tại đó hoạt áp (hoặc áp suất hơi) của i bằng hệ số Henry k_i của nó trong dung dịch vô cùng loãng ($f_i^c = k_i$). Khi đó :

$$a_i^{II} = \frac{f_i}{k_i} \text{ hoặc } a_i^{II} = \frac{p_i}{k_i} \text{ (nếu hơi là lí tưởng)}$$

Những giá trị của a_i theo hai cách khác nhau chọn trạng thái chuẩn luôn luôn ở vào một tỉ lệ không đổi, không phụ thuộc vào x_i. Thực vậy :

$$\frac{a_i^I}{a_i^{II}} = \frac{k_i}{f_i^o} = \text{const hoặc } \frac{a_i^I}{a_i^{II}} = \frac{k_i}{p_i^o} = \text{const} \qquad \text{(X.16)}$$

Ghi chú. Đối với *hỗn hợp khí*, người ta chọn trạng thái chuẩn của khí i là trạng thái của khí i nguyên chất ở cùng T và p chung như trong hỗn hợp và chấp nhận ở trạng thái này $f_i^c = f_i^o = 1$.

Vì $a_i = f_i/f^c$, ở đây $f_i^c = 1$, do đó đối với khí i, $a_i = f_i$ tức là *hoạt độ của khí bằng hoạt áp của nó*.

Đối với khí lí tưởng, hoạt áp bằng áp suất, $f_i = p_i$, vậy $a_i = p_i$, tức là *hoạt độ của khí lí tưởng bằng áp suất của nó.*

§3. HOẠT ĐỘ VÀ HỆ SỐ HOẠT ĐỘ THEO NHỮNG THANG NỒNG ĐỘ KHÁC NHAU

Ở trên đã trình bày hoạt độ và hệ số hoạt độ theo thang nồng độ phần mol x. Khi i chỉ tan có hạn vào dung môi và rõ rệt là chất tan thì ngoài thang x, người ta còn dùng hoạt độ và hệ số hoạt độ theo những thang nồng độ molan m và nồng độ mol – thể tích c.

Thang nồng độ x : $a_x = \gamma_x.x$

Thang nồng độ m : $a_m = \gamma_m.m$

Thang nồng độ c : $a_c = \gamma_c.c$

Khi đó thế hoá học μ của chất tan có thể biểu thị theo một trong ba cách sau (ta kí hiệu μ thay cho μ_i cho tiện) :

$$\mu = \mu_x^o + RTlna_x = \mu_x^o + RTln\gamma_x.x$$

$$\mu = \mu_m^o + RTlna_m = \mu_m^o + RTln\gamma_m.m \qquad (X.17)$$

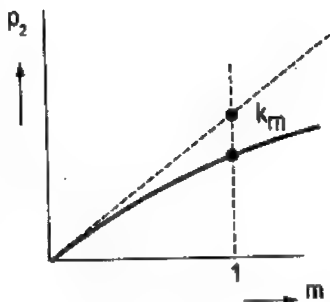
$$\mu = \mu_c^o + RTlna_c = \mu_c^o + RTln\gamma_c.c$$

Đối với một chất tan trong dung dịch ở T, p và thành phần đã cho, thế hoá học μ của nó chỉ có một giá trị. Nhưng vì $x \neq m \neq c$ và $\mu_x^o \neq \mu_m^o \neq \mu_c^o$ cho nên các hoạt độ a_x, a_m, a_c nhận được những giá trị khác nhau ; đối với γ_x, γ_m, γ_c cũng vậy.

γ_x gọi là hệ số hoạt độ *thuần lí*, γ_m gọi là hệ số hoạt độ *thực dụng* hay hệ số hoạt độ *molan*, được dùng phổ biến cho chất điện phân trong dung dịch chất điện phân, còn γ_c ít dùng hơn.

Đối với chất tan, cách chọn trạng thái chuẩn trong thang m hay c cũng tiến hành dựa vào định luật Henry như trong thang x. Ở trạng thái chuẩn, $\mu = \mu_m^o$ (hoặc μ_c^o) và a_m (hoặc a_c) = 1. Giả thiết pha hơi là lí tưởng. Trong mỗi trường hợp, người ta cũng xây dựng những đường biểu diễn áp suất hơi p_2 theo nồng độ m hoặc c (hình X–2) ở vùng nồng độ thấp mà tại đó định luật Henry $p_2^* = k_m.m^*$ hoặc $p_2^* = k_c.c^*$ được tuân theo rồi ngoại suy cho tới nồng độ đơn vị bằng cách giả định rằng ở nồng độ này, vẫn có định luật Henry. Ở trạng thái giả định này, chất tan sẽ có áp suất hơi bằng k_m hoặc k_c.

Như vậy, đối với chất tan, trạng thái chuẩn trong cả 3 thang nồng độ x, m hay c là trạng thái giả định (không có thực) của dung dịch có nồng độ của chất tan bằng đơn vị mà tại đó áp suất hơi của chất tan bằng hệ số Henry của nó trong dung dịch vô cùng loãng.



Hình X-2. Trạng thái chuẩn đối với chất tan trong dung dịch không lí tưởng theo thang m.

Vậy $p_2^c = k_m = p_2^* / m^*$ hoặc $p_2^c = k_c = p_2^* / c^*$ (chú ý phân biệt chỉ số c ở cao là chỉ trạng thái chuẩn với chỉ số c ở chân là chỉ nồng độ mol – thể tích c).

Theo định nghĩa, hoạt độ của chất tan là $a = p_2 / p_2^c$. Từ đó :

$$a_m = \frac{p_2}{k_m}, \qquad \gamma_m = \frac{a_m}{m} = \frac{p_2 / m}{k_m} = \frac{p_2 / m}{p_2^* / m^*}$$

$$a_c = \frac{p_2}{k_c}, \qquad \gamma_c = \frac{a_c}{c} = \frac{p_2 / c}{k_c} = \frac{p_2 / c}{p_2^* / c^*} \qquad (X.18)$$

Những hệ thức này giống hệt những hệ thức (X.12) và (X.13) đã thu được trong thang nồng độ x.

Chú ý rằng, *đối với chất tan, nếu hoạt độ theo thang x là một đại lượng không có thứ nguyên thì, trái lại, hoạt độ theo thang m và c là đại lượng có thứ nguyên của nồng độ.* Thực vậy, theo thang molan m, hệ số Henry là $k_m = p^* / m^*$, do đó :

$$a_m = \frac{p_2}{k_m} = \frac{p_2}{p_2^*} m^*$$

Vì tỉ số p_2 / p_2^* không có thứ nguyên, nên a_m có thứ nguyên của nồng độ molan m (mol/1000g dung môi). Cũng tương tự như vậy, $k_c = p_2^* / c^*$ và :

$$a_c = \frac{p_2}{k_c} = \frac{p_2}{p_2^*} c^*$$

do đó a_c có thứ nguyên của nồng độ c (mol/l).

Các hệ số hoạt độ γ_x, γ_m, γ_c thì luôn luôn là những đại lượng không có thứ nguyên.

Đối với chất tan ở trạng thái chuẩn, hoạt độ bằng nồng độ và bằng đơn vị, điều này đúng trong cả 3 thang x, m và c :

$a_x = x = 1$; $a_m = m = 1$; $a_c = c = 1$

$\gamma_x = 1$ $\gamma_m = 1$ $\gamma_c = 1$

Hệ số hoạt độ của chất tan cũng bằng 1 trong dung dịch vô cùng loãng : $\gamma_x^* = 1$, $a_x^* = x^*$; $\gamma_m^* = 1$; $a_m^* = m^*$; $\gamma_c^* = 1$; $a_c^* = c^*$.

Đối với dung dịch đủ loãng để các nồng độ x, m và c tỉ lệ với nhau, các hệ số hoạt độ γ_x, γ_m và γ_c xấp xỉ bằng nhau. Nếu dung dịch đậm đặc hơn thì bấy giờ γ_x, γ_m và γ_c có những giá trị khác nhau rõ rệt.

§4. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HOẠT ĐỘ VÀ HỆ SỐ HOẠT ĐỘ

Hoạt độ và hệ số hoạt độ của các cấu tử trong dung dịch có thể xác định từ những phương pháp *thực nghiệm*, thí dụ phương pháp áp suất hơi, phương pháp định luật phân bố, phương pháp hàn nghiệm v.v...

Đối với dung dịch 2 cấu tử, có thể tính hoạt độ của cấu tử này khi đã biết hoạt độ của cấu tử kia bằng cách sử dụng hệ thức Gipxơ–Duhem.

Có thể *tính lí thuyết* hoạt độ và hệ số hoạt độ trên cơ sở những giả thuyết nào đó về bản chất và tác dụng của những lực gây ra những sai lệch của dung dịch so với tính lí tưởng. Cách tính này hiện mới chỉ thành công tốt đối với dung dịch rất loãng chất điện phân (thí dụ xem thuyết Đơbai–Hucken trong Điện hoá học).

1. Phương pháp áp suất hơi

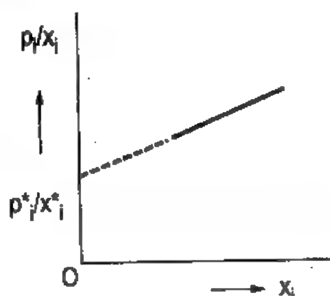
Nếu chọn trạng thái chuẩn theo cách I thì $a_i = p_i / p_i^o$ khi hơi là lí tưởng. Cách này thường áp dụng cho dung môi. Nếu xác định áp suất hơi p_i trên dung dịch có nồng độ x_i và do áp suất hơi p_i của i nguyên chất ở cùng T và p ngoài như dung dịch thì có thể xác định trực tiếp hoạt độ a_i của i.

Nếu chọn trạng thái chuẩn theo cách II thì $a_i = p_i/k_i$. Để xác định a_i theo cách này, cần phải xác định hệ số Henry $k_i = p_i^* / x_i^*$, dấu * ứng với dung dịch vô cùng loãng. Muốn vậy, xác định p_i ở các x_i khác nhau,

ghi p_i/x_i ở trục tung và x_i trên trục hoành rồi ngoại suy đường biểu diễn cho tới $x_i = 0$ sẽ được k_i. Đó là giới hạn của tỉ số p_i/x_i khi $x_i \to 0$ (hình X–3). Hệ số Henry ở đây ứng với thang nồng độ x.

Trong thực tế, khi làm giảm dần nồng độ mà thấy tỉ số p_i/x_i tiến đến một giá trị cố định thì ta chấp nhận giá trị này cho hệ số Henry.

Phương pháp áp suất hơi thường được dùng khi chỉ có một mình cấu tử i trong dung dịch là bay hơi hay có áp suất hơi rõ rệt lớn hơn các cấu tử khác.



Hình X-3. Để xác định hệ số Henry k_i

2. Phương pháp định luật phân bố

Khi có sự phân bố cân bằng một chất tan i giữa hai dung môi (') và (") không tan vào nhau và với những dung môi này, chất tan i hình thành những dung dịch không lí tưởng và không đủ loãng, thì định luật phân bố phải biểu thị qua hoạt độ a' và a" của i trong 2 pha lỏng đó :

$$\frac{a'}{a''} = K \qquad (T = \text{const}) \tag{X.19}$$

K là hằng số phân bố. Do đó nếu đã biết sự phụ thuộc hoạt độ của i vào nồng độ đối với dung môi này thì có thể tìm thấy sự phụ thuộc đó đối với dung môi kia. Muốn vậy, cần phải xác định hệ số phân bố K từ điều kiện giới hạn. Vì ở độ loãng vô hạn $a^* = c^*$ cho nên :

$$K = \frac{a'^*}{a''^*} = \frac{c'^*}{c''^*}$$

3. Phương pháp tính hoạt độ của cấu tử này từ hoạt độ của cấu tử kia dựa vào hệ thức Gipxơ – Đuhem

a) Hệ thức Gipxơ–Đuhem về hoạt độ. Theo hệ thức Gipxơ–Đuhem ở T, p const, $\Sigma n_i d\mu_i = 0$. Các μ_i có dạng $\mu_i = \mu_i^o(T,P) + RT\ln a_i$, các

$\mu_i^o(T,P)$ chỉ phụ thuộc vào T và P, do đó ở T, P const, các $d\mu_i^o$ bằng không, còn lại :

$$d\mu_i = RTd\ln a_i$$

Đưa giá trị này của $d\mu_i$ vào $\Sigma n_i d\mu_i = 0$ và sau khi loại bỏ RT sẽ được hệ thức Gipxơ–Đuhem về hoạt độ của các cấu tử trong dung dịch :

$$\Sigma n_i d\ln a_i = 0 \qquad (X.20)$$

Đối với dung dịch 2 cấu tử (X.20) viết là :

$$n_1 d\ln a_1 + n_2 d\ln a_2 = 0$$

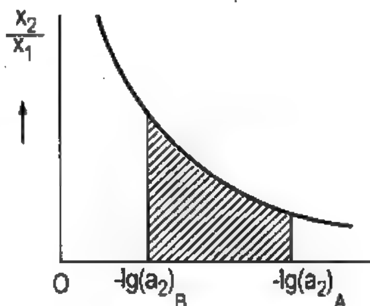
từ đó :

$$d\ln a_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\ln a_2 = -\frac{x_2}{x_1} d\ln a_2 \qquad (X.21)$$

Trong thực tế, áp suất chỉ có ảnh hưởng không đáng kể đến μ_i và do đó đến a_i của các i trong dung dịch lỏng, do đó chỉ cần nghiên cứu ở T = const.

b) Tính a_1 khi đã biết a_2 và ngược lại. Đối với (X.21) có thể thay logarit tự nhiên bằng logarit thập phân rồi lấy tích phân giữa 2 trạng thái A và B ở T = const sẽ được :

$$lg(a_1)_B = lg(a_1)_A - \int_A^B \frac{x_2}{x_1} d\,lga_2$$



Hình X-4. Xác định a_1 từ a_2 bằng tích phân đồ thị

Nếu lga_2 đã được xác định đối với nhiều thành phần khác nhau (tức là đối với nhiều x_2/x_1 khác nhau) thì chỉ việc dựng đường cong $x_2/x_1 = f(-lga_2)$ bằng cách ghi x_2/x_1 trên trục

tung và $-lga_2$ trên trục hoành. Sau đó xác định giá trị của tích phân theo phương pháp đồ thị (đo diện tích gạch chéo trên hình X–4) thì có thể xác định lga_1 đối với bất kì trạng thái B nào, miễn là nó đã được biết tại một trạng thái A nào đó.

Nếu chọn trạng thái A là dung dịch vô cùng loãng ($x_2 \to 0$, $a_1 \to x_1 = 1$) thì $lg(a_1)_A = 0$. Khi đó hoạt độ ở một trạng thái B bất kì, có $x_2 \neq 0$ sẽ tính theo hệ thức :

$$lga_1 = -\int_{x_2=0}^{x_2} \frac{x_2}{x_1}\, dlga_2 \qquad (X.22)$$

Hệ thức này cho phép tính a_1 từ a_2 và ngược lại. Nhược điểm của phương pháp là ở vùng dung dịch loãng, khi $x_2 \to 0$, $x_1 \to 1$ thì $\frac{x_2}{x_1} \to 0$, đồng thời $a_2 \to 0$, do đó $lga_2 \to -\infty$, như vậy có một sự bất định nào đó, tức là sự xác định sẽ kém chính xác ở vùng dung dịch loãng.

§5. CÂN BẰNG DUNG DỊCH LỎNG – CẤU TỬ KHÍ. ĐỘ TAN CỦA KHÍ TRONG CHẤT LỎNG

1. Cách biểu thị độ tan của khí trong chất lỏng

Cũng như chất rắn, chất khí chỉ hoà tan có hạn vào chất lỏng. Nồng độ khí trong dung dịch bão hoà nó là *độ tan* của khí. Hiện nay chưa có đơn vị nào được chấp nhận làm đơn vị chính thức để biểu thị độ tan của khí. Người ta thường dùng hệ số tan và một số cách biểu thị khác.

Hệ số tan α của khí trong chất lỏng ở nhiệt độ T và dưới áp suất riêng phần p của khí trên chất lỏng khi có cân bằng là *thể tích khí tan trong đơn vị thể tích của dung môi*. Nếu V_{tan} (đo ở T, p) là thể tích khí tan trong thể tích V của dung môi, hệ số tan của khí sẽ là :

$$\alpha = \frac{V_{tan}}{V} \qquad (X.23)$$

Hệ số tan α cho biết một thể tích dung môi lỏng hoà tan được bao nhiêu thể tích khí ở T và p đã cho.

2. Ảnh hưởng của áp suất lên độ tan của khí. Định luật Henry

Gọi khí có khả năng hoà tan vào dung môi lỏng là cấu tử 2, gọi μ_2^K và μ_2^L là thế hoá học của nó trong pha khí và trong dung dịch lỏng cân bằng với nhau :

$$\mu_2^K = \mu_2^{oK}(T) + RT\ln f_2$$

$$\mu_2^L = \mu_2^{oL}(T, p) + RT\ln a_2$$

Từ điều kiện cân bằng $\mu_2^K = \mu_2^L$ suy ra :

$$\ln\frac{f_2}{a_2} = \frac{\mu_2^{oL}(T, p) - \mu_2^{oK}(T)}{RT} = \ln k \qquad (X.24)$$

hoặc : $$f_2 = ka_2 \qquad (X.25)$$

k là hàm của T và p. Nếu bỏ qua ảnh hưởng rất nhỏ của p vào thế hoá học của khí 2 trong pha lỏng thì có thể chấp nhận k là hằng số ở T = const ; k gọi là *hệ số* hoặc *hằng số Henry.*

a) Dung dịch là không lí tưởng nhưng loãng (độ tan bé của khí)

1) Khí trên dung dịch xử sự lí tưởng : định luật Henry về độ tan của khí trong chất lỏng. Khi khí chỉ tan ít, có thể chấp nhận hoạt độ a_2 bằng nồng độ x_2 của khí trong pha lỏng. Vì khí là lí tưởng nên $f_2 = p_2$ là áp suất của khí trên dung dịch cân bằng với khí. Khi đó (X.25) trở thành :

$$\boxed{p_2 = kx_2} \qquad (T = \text{const}) \qquad (X.26)$$

Đó là *định luật Henry* do Henry tìm ra bằng thực nghiệm năm 1803, nó mô tả sự phụ thuộc giữa áp suất khí p_2 và độ tan x_2 của khí trong chất lỏng. Biểu thức đó hoàn toàn trùng với *hệ thức Henry* (VIII.8) $p_2 = k_2x_2$ mô tả áp suất hơi bão hoà p_2 của chất tan 2 trong dung dịch loãng.

Cân bằng trong hai quá trình hoà tan khí 2 vào chất lỏng và hoá hơi của chất tan 2 từ dung dịch lỏng là hoàn toàn tương đương nhau về mặt nhiệt động. Một bên là cân bằng giữa khí và dung dịch bão hoà của nó, một bên là cân bằng giữa dung dịch lỏng và hơi bão hoà của chất tan. Cả hai cân bằng này đều tuân theo định luật Henry khi dung dịch là loãng. Từ (X.26) suy ra ở T = const :

$$x_2 = Kp_2 \qquad (K = 1/k) \qquad \text{(X.27)}$$

Đối với dung dịch loãng, x_2 tỉ lệ với m_2 và c_2, do đó cũng có thể viết ở T = const :

$$m_2 = K'p_2 \text{ hoặc } c_2 = K''p_2 \qquad \text{(X.28)}$$

Nếu M_2 là khối lượng phân tử của khí 2 thì khối lượng khí tan trong đơn vị thể tích dung dịch (hoặc dung môi) ở T đã cho là $q_2 = M_2c_2$ và theo (X.28) nó bằng :

$$q_2 = M_2c_2 = M_2K''p_2 = K'''p_2 \qquad \text{(X.29)}$$

(đối với dung dịch loãng, có thể chấp nhận 1 lít dung dịch bằng 1 lít dung môi). Dưới những dạng (X.27), (X.28) và (X.29) định luật Henry có thể phát biểu :

Đối với khí hình thành dung dịch không lí tưởng với dung môi và chỉ tan ít trong dung môi, độ tan của khí biểu thị bằng nồng độ x, m hay c, hoặc bằng khối lượng khí tan trong đơn vị thể tích dung môi là một đại lượng tỉ lệ thuận với áp suất cân bằng của khí trên dung dịch.

Ghi chú. Những sai lệch đối với định luật Henry được nhận thấy khi khí hoà tan tham gia vào tương tác hoá học với dung môi, hoặc phân li bằng ion, thí dụ trường hợp NH_3, HCl, SO_2 v.v... tan trong nước. Khi đó độ tan toàn phần thường lớn và không tuân theo định luật Henry.

2) *Hệ quả của định luật Henry*. Gọi V_{tan} là thể tích khí tan trong thể tích V của dung môi ở nhiệt độ T và dưới áp suất p_2 của khí. Vì khí được coi là lí tưởng, ta có :

$$p_2V_{tan} = n_2RT = \frac{g_2}{M_2}RT$$

g_2 là khối lượng khí tan trong thể tích V của dung môi, đem chia với V sẽ được khối lượng khí q_2 tan trong đơn vị thể tích dung môi :

$$\frac{p_2V_{tan}}{V} = \frac{g_2}{V}\frac{RT}{M_2} = q_2\frac{RT}{M_2}$$

Theo định nghĩa (X.23) $\alpha = V_{tan}/V$ là hệ số tan α của khí, do đó nếu kết hợp với (X.29) sẽ được :

$$\alpha = \frac{V_{tan}}{V} = \frac{q_2}{p_2}.\frac{RT}{M_2} = K'''\frac{RT}{M_2} = f(T) \qquad (X.30)$$

Như vậy, *đối với khí coi như khí lí tưởng và tuân theo định luật Henry, hệ số tan α của nó trong chất lỏng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, không phụ thuộc vào áp suất.* Điều này có nghĩa là ở nhiệt độ không đổi, một thể tích nhất định của khí (dưới áp suất cân bằng của khí) được hoà tan trong đơn vị thể tích dung môi, không phụ thuộc vào giá trị của áp suất.

b) Dung dịch là lí tưởng. Độ tan lí tưởng của khí. Nếu dung dịch là lí tưởng ($a_2 = x_2$ ở mọi x_2) và nếu khí cũng xử sự lí tưởng ($f_2 = p_2$) thì từ (X.26) $p_2 = kx_2$ suy ra $k = p_2^o$ (ứng với $x_2 = 1$). Như vậy, nếu khí 2 hình thành dung dịch lí tưởng với dung môi thì k có ý nghĩa vật lí là áp suất hơi bão hoà của cấu tử 2 nguyên chất ở trạng thái hoá lỏng ở nhiệt độ T của thí nghiệm đo độ tan. Do đó ở T const :

$$p_2 = p_2^o x_2 \text{ hoặc } x_2 = \frac{p_2}{p_2^o} \qquad (X.31)$$

Đó là biểu thức của *định luật Raun – Henry về độ tan lí tưởng của khí trong chất lỏng.*

§6. CÂN BẰNG DUNG DỊCH LỎNG – CẤU TỬ RẮN

1. Cân bằng dung dịch lỏng với tinh thể của cấu tử i

Ta xét bài tính cân bằng dị thể giữa một pha rắn chỉ chứa một cấu tử i nguyên chất và một pha lỏng có hai cấu tử (dung dịch) trong đó có cấu

tử i. Khi đó dung dịch là bão hoà đối với i. Nồng độ x_i của i trong dung dịch đó là *độ tan* của i ở T và p ngoài đã cho (p chỉ có ảnh hưởng rất bé). Gọi μ_i^L là thế hoá học của i trong pha lỏng (dung dịch) và μ_i^{oR} là thế hoá học của i trong pha rắn nguyên chất. Điều kiện cân bằng là $\mu_i^{oR} = \mu_i^L$; μ_i^{oR} chỉ phụ thuộc vào T và p vì i trong pha rắn làm nguyên chất, còn μ_i^L phụ thuộc cả vào thành phần của dung dịch theo biểu thức :

$$\mu_i^L = \mu_i^{oL}(T, p) + RT\ln a_i$$

Điều kiện cân bằng $\mu_i^{oR} = \mu_i^L$ dẫn tới :

$$\ln a_i = \frac{\mu_i^{oR} - \mu_i^{oL}}{RT}$$

Từ đó, dựa vào (VII.35) lấy đạo hàm theo T ở p = const trong điều kiện cân bằng vẫn tồn tại, nghĩa là dung dịch vẫn là bão hoà đối với i sẽ được :

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T}\right)_{p,bh} = \frac{1}{R}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^{oR}}{T}\right) - \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^{oL}}{T}\right)\right] =$$

$$= -\frac{H_i^{oR} - \overline{H_i^{oL}}}{RT^2}$$

(bh = bão hòa) ; hoặc :

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T}\right)_{p,bh} = \frac{\overline{H_i^{oL}} - H_i^{oR}}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad \text{(X.32)}$$

H_i^{oR} là entanpi của 1 mol i rắn nguyên chất còn $\overline{H_i^{oL}}$ là entapi mol riêng phần của i trong dung dịch ở trạng thái chuẩn. Nếu khi tính hoạt độ a_i của cấu tử i trong dung dịch, ta lấy trạng thái của cấu tử i lỏng nguyên chất làm trạng thái chuẩn (tức là $a_i = 1$ khi $x_i = 1$) thì $\overline{H_i^{oL}} = H_i^{oL}$ = entanpi của 1 mol i lỏng nguyên chất. Khi đó $\Delta H_i = H_i^{oL} - H_i^{oR}$ sẽ là biến thiên entanpi trong quá trình chuyển 1 mol

từ trạng thái i rắn nguyên chất sang trạng thái i lỏng nguyên chất. Nói khác, ΔH_i là *nhiệt nóng chảy* $L_{nc,i}$ của 1 mol i rắn nguyên chất, do đó (X.32) viết là :

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T}\right)_{p,bh} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i x_i}{\partial T}\right)_{p,bh} = \frac{L_{nc,i}}{RT^2} \qquad (X.33)$$

Hệ thức (X.33) có thể xét hai cách khác nhau tuỳ theo i là dung môi hay chất tan.

2. Hàn nghiệm

Sự kết tinh của dung môi từ dung dịch loãng chất tan. Đối với *dung dịch loãng*, khi làm hạ thấp nhiệt độ tới băng điểm T của dung dịch thì dung dịch bắt đầu kết tinh (đóng băng). Ở đây chỉ xét trường hợp tinh thể hiện ra là của dung môi 1 nguyên chất cân bằng với dung dịch lỏng ; điều này có nghĩa là ở nhiệt độ T (băng điểm), dung dịch trở thành bão hoà đối với dung môi và phần mol x_1 của dung môi trong dung dịch bão hoà đó biểu thị *độ tan* của dung môi trong dung dịch.

Đối với dung dịch loãng (chính xác là vô cùng loãng), $\gamma_1 = 1$ và $a_1 = x_1$, hệ thức (X.33) trở thành :

$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T}\right)_{p,bh} = \frac{L_{nc,1}}{RT^2} \qquad (X.34)$$

Hệ thức này là trường hợp riêng của *phương trình Srôde–Lơ Satơliê* biểu thị sự phụ thuộc *độ tan của các cấu tử trong dung dịch lí tưởng theo* nhiệt độ.

Ở áp suất khí quyển ngoài $p = P_0 = \text{const}$, (X.34) có thể viết :

$$d\ln x_1 = \frac{L_{nc,1}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

Sự tích phân phương trình này từ băng điểm T của dung dịch (có thành phần x_1) đến băng điểm T_0 của dung môi 1 nguyên chất (ứng với $x_1 = 1$) sẽ cho (khi coi $L_{nc,1}$ như không đổi trong khoảng nhiệt độ nhỏ đó) :

$$\int_{x_1}^{1} d\ln x_1 = \frac{L_{nc,1}}{R} \int_{T}^{T_o} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln x_1 = \frac{L_{nc,1}(T_o - T)}{RTT_o}$$

Đối với dung dịch 2 cấu tử rất loãng cấu tử 2, ta có thể chấp nhận hai sự gần đúng :

1) T rất gần T_o để đặt $TT_o \approx T_o^2$

2) $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$ (vì $x_2 << 1$)

Khi đó nếu đặt $\theta = \Delta T_b = T_o - T$ và gọi là *độ hạ băng điểm* của dung dịch so với dung môi nguyên chất, sẽ được :

$$\theta = \Delta T_b = \frac{RT_o^2}{L_{nc,1}} x_2$$

hoặc, nếu chuyển từ nồng độ x_2 sang nồng độ molan m_2 (đối với dung dịch loãng, $x_2 = M_1m_2/1000$) :

$$\theta = \Delta T_b = K_b m_2 \; ; \; K_b = \frac{RT_o^2 M_1}{1000 L_{nc,1}} = \frac{RT_o^2}{1000 \lambda_{nc,1}} \qquad (X.35)$$

K_b là hằng số hàn nghiệm ; $\lambda_{nc,1} = L_{nc,1}/M_1$ là nhiệt nóng chảy riêng đối với 1 gam của dung môi nguyên chất. Công thức (X.35) trùng với (VIII.19) đã giới thiệu ở chương VIII.

3. Xác định hoạt độ và hệ số hoạt độ bằng phương pháp hàn nghiệm

Đối với dung dịch thực, ta phải dùng hệ thức (X.33). Hệ thức này cung cấp một trong những cách xác định hoạt độ và hệ số hoạt độ bằng phương pháp hàn nghiệm.

a) Xác định hoạt độ của dung môi : Theo (X.33), ở p = const :

$$\frac{d\ln a_1}{dT} = \frac{L_{nc,1}}{RT^2}$$

Sự tích phân giữa hai băng điểm T_o (của dung môi nguyên chất, ứng với $a_1 = 1$) và T (của dung dịch loãng, ứng với một giá trị a_1 nào đó), T và T_o rất gần nhau, cho phép chấp nhận $L_{nc,1}$ = const. Khi đó sẽ được :

$$\ln a_1 = \frac{L_{nc,1}}{R} \cdot \frac{T - T_o}{TT_o} = -\frac{L_{nc,1} . \theta}{RTT_o} \qquad \text{(X.36)}$$

$\theta = \Delta T_b = T_o - T$ là độ hạ băng điểm của dung dịch xác định bằng thực nghiệm (hàn nghiệm). Từ đó suy ra a_1 và $\gamma_1 = a_1/x_1$

b) Xác định hoạt độ và hệ số hoạt độ của chất tan. Theo (X.33) đối với dung môi :

$$d\ln a_1 = \frac{L_{nc,1}}{RT^2} dT$$

Từ $\theta = T_o - T$ suy ra $d\theta = -dT$ (vì T_o = const), do đó :

$$-d\ln a_1 = \frac{L_{nc,1}}{RT^2} d\theta \approx \frac{L_{nc,1}}{RT_o^2} d\theta$$

Bây giờ chuyển sang hoạt độ của chất tan dựa vào hệ thức Gipxơ – Đuhem (X.21) :

$$d\ln a_2 = -\frac{n_1}{n_2} d\ln a_1 = \frac{n_1}{n_2} \frac{L_{nc,1}}{RT_o^2} d\theta$$

Giả thử nồng độ chất tan biểu thị bằng độ molan m_2. Khi đó $n_1 = 1000/M_1$ và $n_2 = m_2$, M_1 là khối lượng phân tử của dung môi. Ta được :

$$d\ln a_2 = \frac{1000 L_{nc,1}}{RT_o^2 M_1 m_2} d\theta$$

Nhưng theo (X.35) hằng số hàn nghiệm là :

$$K_b = \frac{RT_o^2 M_1}{1000 L_{nc,1}}$$

vậy :

$$d\ln a_2 = \frac{1}{K_b} \frac{d\theta}{m_2} \qquad \text{(X.37)}$$

từ đó có thể xác định $(a_2)_B$ nếu đã biết a_2 ở một trạng thái A nào đó và nếu đã đo được θ ở một dãy nồng độ m_2 khác nhau :

$$ln(a_2)_B = ln(a_2)_A + \frac{1}{K_b}\int_A^B \frac{d\theta}{dm_2} \qquad (X.38)$$

Phương pháp này có nhược điểm là khi chọn dung dịch vô cùng loãng làm trạng thái A thì $m_2 \to 0$, $\theta \to 0$, đồng thời số hạng $1/m_2$ của tích phân và $ln(a_2)_A$ cũng trở thành ∞, do đó sự tích phân sẽ thiếu chính xác.

Để tránh tình trạng đó, ta dùng hàm phụ trợ :

$$j = 1 - \frac{\theta}{K_b m_2} \qquad (X.39)$$

Về ý nghĩa vật lí thì j là độ đo tính sai lệch so với những thuộc tính của dung dịch loãng. Đối với dung dịch vô cùng loãng $\theta = K_b m_2$ và $j = 0$. Đối với dung dịch thực không đủ loãng, $\theta \neq K_b m_2$ và $j \neq 0$.

Từ (X.39) suy ra $\theta = (1 - j) K_b m_2$, do đó :

$$d\theta = (1 - j) K_b\, dm_2 - K_b m_2 dj$$

Đưa giá trị này của $d\theta$ vào (X.37) sẽ được :

$$dlna_2 = \frac{1}{K_b} \cdot \frac{d\theta}{m_2} = (1 - j)\frac{dm_2}{m_2} - dj = \frac{dm_2}{m_2} - j\frac{dm_2}{m_2} - dj$$

Chuyển $dm_2/m_2 = dlnm_2$ sang vế trái :

$$dln\frac{a_2}{m_2} = dln\gamma_2 = -\frac{j}{m_2}dm_2 - dj$$

Khi $m_2 = 0$, $j = 0$, đồng thời $\gamma_2 = 1$ và $lg\gamma_2 = 0$ (dung dịch vô cùng loãng). Do đó nếu tích phân phương trình trên từ $m_2 = 0$ đến m_2 đã cho, ta được :

$$ln\gamma_2 = -j - \int_0^{m_2} \frac{j}{m_2}dm_2 \qquad (X.40)$$

ở đây sự tích phân không gặp khó khăn vì khi $m_2 \to 0$, $j \to 0$, tỉ số j/m_2 vẫn giữ được một giá trị hữu hạn. Ta xác định tích phân (X.40) theo phương pháp đồ thị. Trước hết xác định θ và do đó j đối với một dãy dung dịch có nồng độ m_2 khác nhau và bé dần. Dựng đồ thị j/m_2 theo m_2. Ngoại suy cho tới $m_2 = 0$. Diện tích dưới đường cong thu được giữa $m_2 = 0$ và một giá trị m_2 đã cho nào đó sẽ ứng với giá trị của tích phân phải tìm. Từ đó suy ra γ_2 và $a_2 = \gamma_2 m_2$.

Đối với những dung dịch rất loãng, tỉ số j/m_2 đạt được giá trị gần như hằng số và có thể đưa ra ngoài dấu tích phân của (X.40) và hệ thức này trở thành :

$$ln\gamma_2 = ln\frac{a_2}{m_2} = -2j \qquad (X.41)$$

3. Độ tan lí tưởng của chất rắn trong chất lỏng

Ta trở lại (X.33) khi i là chất rắn ($i \geq 2$) tan trong dung môi lỏng 1. Giả thiết *dung dịch là lí tưởng*. Khi đó $\gamma_i = 1$ và $a_i = x_i$, (X.33) trở thành :

$$\left(\frac{\partial lnx_i}{\partial T}\right)_{p,bh} = \frac{L_{nc,i}}{RT^2} \qquad (X.42)$$

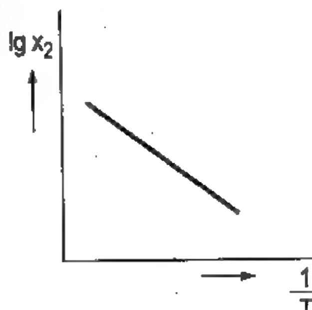
(X.42) là *phương trình Srôđe–Lơ Satơliê*, do Srôđe (Schroder, 1890) và Lơ Satơliê (1894) làm việc độc lập đã tìm ra. Nó biểu thị quy luật biến thiên độ tan x_i của i rắn tan trong dung dịch lí tưởng theo nhiệt độ.

Vì $L_{nc,i}$ luôn luôn > 0 cho nên từ (X.42) suy ra rằng độ *tan lí tưởng x_i của chất rắn tăng theo nhiệt độ T*. Ngoài ra, ở p const, *độ tan lí tưởng x_i chỉ phụ thuộc vào T, không phụ thuộc vào bản chất của cấu tử khác i, đặc biệt không phụ thuộc vào dung môi.*

Nếu coi $L_{nc,i}$ là nhiệt nóng chảy của 1 mol i rắn nguyên chất ở nhiệt độ nóng chảy T_o và chấp nhận gần đúng rằng nó không đổi trong toàn khoảng nhiệt độ từ T_o đến T thì sự tích phân (X.42) giữa 2 nhiệt độ này ở p const sẽ cho :

$$lnx_i = \frac{L_{nc,i}}{R}\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)$$

$$= \frac{L_{nc,i}}{R}\cdot\frac{T - T_o}{TT_o} \qquad (X.43)$$



Hình X-5. Sự phụ thuộc độ tan lí tưởng của chất rắn trong chất lỏng vào nhiệt độ.

Vì $x_i < 1$, $lnx_i < 0$, còn $L_{nc,i} > 0$ cho nên từ (X.43) suy ra rằng $T < T_o$.

Công thức (X.43) cho phép rút ra quy tắc sau đây về độ tan lí tưởng của chất rắn :

Logarit của độ tan x_i là hàm bậc nhất của $1/T$, có thể dùng logarit thập phân và chuyển (X.43) sang dạng :

$$lg x_i = \frac{L_{nc,i}}{8,314 \times 2,303}\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)$$

hoặc :

$$lg x_i = \frac{L_{nc,i}}{8,314 \times 2,303 T_o} - \frac{L_{nc,i}}{8,314 \times 2,303 T} = B - \frac{A}{T}$$

trong đó $L_{nc,i}$ tính ra jun. Nếu biểu diễn $lg x_i$ theo $1/T$ sẽ được một đường thẳng có độ dốc bằng $-L_{nc,i}/8,314 \times 2,303$ (hình X–5).

CHƯƠNG XI

CÂN BẰNG HOÁ HỌC

§1. ÁI LỰC HOÁ HỌC

1. Nguyên lí Bectơlô

Ái lực hoá học biểu thị khả năng phản ứng của các chất với nhau. Tomxen (Thomsen, Đan mạch, 1853) và sau đó Bectơlô (Berthelot, Pháp, 1867) đề nghị đo ái lực hoá học bằng nhiệt lượng tỏa ra trong phản ứng hoá học. Ý kiến này được Bectơlô dựng thành *nguyên lí công cực đại*, thường gọi là *nguyên lí Bectơlô* (1867) : "*Mọi biến đổi hoá học xảy ra mà không có sự can thiệp của bên ngoài đều có xu hướng diễn ra theo chiều sản ra một chất hay một hệ chất tỏa ra nhiều nhiệt nhất*". Như vậy, theo nguyên lí Bectơlô, các phản ứng xảy ra tự nhiên đều phải là phản ứng tỏa nhiệt và ái lực hoá học có thể đo bằng hiệu ứng nhiệt của phản ứng.

Nếu gọi $\mathcal{A}_v$ và $\mathcal{A}_p$ là độ đo ái lực hoá học trong các phản ứng đẳng tích và đẳng áp thì theo nguyên lí trên :

$$\mathcal{A}_v = -Q_v = -\Delta U \; ; \; \mathcal{A}_p = -Q_p = -\Delta H$$

Theo nguyên lí đó, phản ứng chỉ có thể xảy ra tự nhiên ở V = const nếu $Q_V < 0$ hoặc $\Delta U < 0$ và ở p = const nếu $Q_p < 0$ hoặc $\Delta H < 0$.

Trong thực tế, một số lớn phản ứng xảy ra ở nhiệt độ thường hay gần nhiệt độ thường là những phản ứng tỏa nhiệt. Nhưng có một số không ít phản ứng thu nhiệt vẫn diễn ra được tự nhiên, nhất là ở nhiệt độ cao. Ngoài ra, nguyên lí Bectơlô mâu thuẫn với sự tồn tại những phản ứng thuận nghịch, diễn ra theo cả hai chiều ở cùng nhiệt độ, những phản ứng này đã được Bectôlê (Berthollet, Pháp) nêu ra từ 1801, do đó nếu phản ứng là tỏa nhiệt theo chiều này, nó phải là thu nhiệt theo chiều kia.

Menđêlêep (1875) và đặc biệt là Pôtulitxin (1874) đã có vai trò cơ bản trong việc vạch rõ sai lầm của nguyên lí Betơlô trong trường hợp

tổng quát. Pôtulitxin chỉ rõ nguyên lí đó chỉ là một định luật giới hạn ở T = 0K.

2. Thuyết đúng đắn về ái lực hoá học

Nguyên lí Bectơlô dựa trên một tiên đề đúng : các quá trình tự nhiên (không có sự can thiệp của bên ngoài) đều diễn ra theo chiều nào sản ra được nhiều công nhất (nguyên lí công cực đại). Nhưng sai lầm của Bectơlô là ở chỗ đã đồng nhất công cực đại của phản ứng với hiệu ứng nhiệt của phản ứng.

Chỉ trên cơ sở nguyên lí II mới có được một thuyết định lượng đúng đắn về ái lực hoá học, do Gipxơ (1876) và Hemhon (1884) đề ra. Van Hôp phát triển thuyết này (1885) và cho nó một dạng toán học khi suy luận ra định luật tác dụng khối lượng bằng nhiệt động lực học (định luật này lúc trước chỉ được các nhà khoa học Thụy điển Gunbe (Gulberg) và Vagiơ (Waage) thiết lập (1867) bằng con đường nghiên cứu tốc độ của phản ứng).

Độ đo ái lực hoá học không phải là hiệu ứng nhiệt của phản ứng mà là công có thể thu được khi tiến hành phản ứng theo cách thuận nghịch nhiệt động, tức là bằng độ giảm của các thế nhiệt động tương ứng :

$$\mathcal{A}_V = -\Delta F = T\Delta S - \Delta U = A_{V,max} \qquad (XI.1)$$

$$\mathcal{A}_p = -\Delta G = T\Delta S - \Delta H = A'_{p,\,max} \qquad (XI.2)$$

Từ (XI.1) và (XI.2) ta thấy nguyên lí Bectơlô đúng trong hai trường hợp riêng :

1) Khi T = 0K, khi đó $\mathcal{A}_V = -\Delta F = -\Delta U$;

$\mathcal{A}_p = -\Delta G = -\Delta H$. Vậy ở 0K, nguyên lí Bectơlô đúng không có ngoại lệ và không có quá trình thu nhiệt nào xảy ra tự nhiên ở 0K được.

T càng gần 0K thì đại lượng ΔH càng biểu thị chính xác đại lượng ΔG và xác suất của quá trình theo chiều tỏa nhiệt càng lớn.

2) Khi ΔS = 0, nghĩa là khi, phù hợp với $(\partial\Delta G/\partial T)_p = -\Delta S = 0$, công có ích cực đại ($A'_{p,max} = -\Delta G$) không phụ thuộc vào T.

Cách định nghĩa đúng đắn ái lực hoá học cũng giải thích tại sao một quá trình thu nhiệt lại có thể xảy ra tự nhiên : ΔU và ΔH trong trường hợp này có giá trị dương, quá trình muốn diễn ra được chỉ cần có một biến thiên entrôpi ΔS và một nhiệt độ T đủ cao để làm cho $T\Delta S$ lớn hơn ΔU hoặc ΔH.

§2. ĐIỀU KIỆN CÂN BẰNG HOÁ HỌC

Phản ứng thuận nghịch hoá học gồm hai phản ứng đơn giản hơn : một phản ứng thuận và một phản ứng nghịch diễn ra đồng thời theo hai chiều ngược nhau với tốc độ khác nhau. Phản ứng thuận nghịch tổng quát mỗi lúc là kết quả tổng hợp của hai phản ứng thuận và nghịch đó. Tùy theo điều kiện, một trong hai chiều, thuận hay nghịch có thể chiếm ưu thế và phản ứng thuận nghịch tổng quát sẽ diễn ra theo chiều đó cho tới khi đạt tới trạng thái cân bằng hoá học. Cân bằng này là một *cân bằng động* vì hai quá trình thuận và nghịch vẫn diễn ra nhưng với tốc độ bằng nhau cho nên thành phần của các chất có mặt trong phản ứng kể từ lúc đó không thay đổi nữa.

Các phản ứng hoá học nói chung đều là phản ứng thuận nghịch hoá học. Tuy nhiên có những phản ứng trong đó một trong hai chiều rất yếu không đáng kể và những phản ứng đó thực tế là phản ứng một chiều, diễn ra cho đến cùng.

Đối với những hệ trong đó có phản ứng hoá học diễn ra, những quá trình vô cùng nhỏ trong hệ ứng với những hệ thức sau :

$$dF = -SdT - pdV + \Sigma\mu_i dn_i \qquad \text{(XI.3)}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \Sigma\mu_i dn_i$$

Nếu quá trình trong hệ diễn ra ở T, V const hay ở T, p = const những hệ thức trên trở thành :

$$dF_{T,V} = dG_{T,p} = \Sigma\mu_i dn_i \qquad \text{(XI.4)}$$

Trong những điều kiện tương ứng, quá trình chỉ có thể diễn ra tự nhiên theo chiều làm cho $\Sigma\mu_i dn_i < 0$ và cân bằng trong hệ sẽ đạt tới khi $\Sigma\mu_i dn_i = 0$.

Giả thử trong hệ có những chất A_1, A_2, ..., B_1, B_2,... có khả năng phản ứng với nhau theo phương trình hoá học :

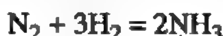


$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ... = \nu'_1 B_1 + \nu'_2 B_2 + ... \qquad (XI.5)$$

Nếu phản ứng tổng quát diễn ra theo chiều thuận (từ trái sang phải) thì A_1, A_2,... là những chất đầu, B_1, B_2... là những chất cuối hay sản phẩm của phản ứng. Vì những biến thiên dn_1, dn_2,... dn'_1, dn'_2,... về số mol của chúng là do phản ứng gây ra cho nên phải tỉ lệ với những hệ số tỉ lượng ν_1, ν_2,..., ν'_1, ν'_2... của chúng trong phương trình phản ứng tức là :

$$-\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = ... = \frac{dn'_1}{\nu'_1} = \frac{dn'_2}{\nu'_2} = ... = d\lambda > 0 \qquad (XI.6)$$

ở đây, đối với những chất cuối (chất được hình thành) $dn_i' > 0$ còn đối với những chất đầu (chất mất bớt đi) $dn_i < 0$, do đó dấu "âm" đặt trước những tỉ số dn_i/ν_i và dấu "dương" đặt trước những tỉ số dn_i'/ν_i' bảo đảm cho $d\lambda$ có giá trị dương. Những tỉ số đó là giống nhau đối với mọi chất trong phản ứng và có thể viết dưới dạng vi phân của một đại lượng λ nào đó. Đại lượng này gọi là *độ tiến triển* của phản ứng. Nó cho biết về khối lượng của mỗi chất trong phản ứng tại thời điểm đang xét và đo bằng những đơn vị tương đương nhau, ứng với phương trình phản ứng. Thí dụ trong phản ứng :



$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

đơn vị khối lượng tương đương đối với các chất là (N_2), $(3H_2)$, $(2NH_3)$ nghĩa là 1 mol N_2, 3 mol H_2 và 2mol NH_3. Cứ 1 mol N_2 mất đi thì nó mất đi đồng thời với 3mol H_2 và sinh ra 2mol NH_3. Đối với cùng một phản ứng, biến thiên về khối lượng, đo bằng những đơn vị tương đương là giống nhau đối với mọi chất ở bất kì thời điểm nào.

Độ tiến triển λ biến thiên trong phạm vi từ 0 đến 1. Nếu $d\lambda = 0$, phản ứng chưa diễn ra, nếu $d\lambda \rightarrow \Delta\lambda = 1$ thì :

$$\frac{dn_1'}{\nu_1'} = \frac{dn_2'}{\nu_2'} \rightarrow \frac{\Delta n_1'}{\nu_1'} = \frac{\Delta n_2'}{\nu_2'} = ... = \frac{\Delta n_i'}{\nu_i'} = \Delta\lambda = 1$$

tức là $\Delta n_i' = \nu_i'$ và do đó $\Delta n_i = \nu_i$

Độ tiến triển hoá học λ chỉ đặc trưng cho một phản ứng nhất định. Nếu trong hệ diễn ra nhiều phản ứng thì mỗi phản ứng đặc trưng bằng một độ tiến triển riêng (λ_1, λ_2,...).

Đưa những giá trị của dn_i rút ra từ (XI.6) vào tổng $\sum\mu_i dn_i$ sẽ được :

$$\Sigma\mu_i dn_i = \mu_{A_1}dn_1 + \mu_{A_2}dn_2 + ... + \mu_{B_1}dn_1' + \mu_{B_2}dn_2' + ... =$$

$$= -\nu_1\mu_{A_1}d\lambda - \nu_2\mu_{A_2}d\lambda - ... + \nu_1'\mu_{B_1}d\lambda + \nu_2'\mu_{B_2}d\lambda + ... =$$

$$= [(\nu_1'\mu_{B_1} + \nu_2'\mu_{B_2} + ...) - (\nu_1\mu_{A_1} + \nu_2\mu_{A_2} + ...)]d\lambda =$$

$$= (\Sigma\nu_i'\mu_{B_i} - \Sigma\nu_i\mu_{A_i})d\lambda = \Delta\mu d\lambda \qquad \text{(XI.7)}$$

với :

$$\Delta\mu = \Sigma\nu_i'\mu_{B_i} - \Sigma\nu_i\mu_{A_i} \qquad \text{(XI.8)}$$

$\Sigma\nu_i\mu_{A_i}$ là tổng thế hoá học của những chất đầu lấy theo những hệ số tỉ lượng của chúng, $\Sigma\nu_i'\mu_{B_i}$ là tổng thế hoá học của những chất cuối (những sản phẩm của phản ứng) cũng lấy theo những hệ số tỉ lượng của chúng. (Từ (XI.4) và (XI.7) ta được, đối với phản ứng hoá học :

$$dF_{T,V} = dG_{T,p} = \Sigma\mu_i \,.\, dn_i = \Delta\mu d\lambda \qquad \text{(XI.9)}$$

từ đó :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial\lambda}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial\lambda}\right)_{T,p} = \Delta\mu \qquad \text{(XI.10)}$$

Vì đa số phản ứng diễn ra ở T,p const, nên ta sẽ chỉ chú ý đến hàm Gipxơ hay thế đẳng áp G. Ở T,p const, phản ứng diễn ra tự nhiên theo chiều ứng với $dG_{T,p} < 0$, do đó :

$$\Delta\mu = \Sigma\nu_i'\mu_{B_i} - \Sigma\nu_i\mu_{A_i} < 0 \qquad \text{(XI.11)}$$

bởi vì, theo định nghĩa, $d\lambda > 0$. Điều kiện (XI.11) tương đương với :

$$\Sigma\nu_i\mu_{A_i} > \Sigma\nu'_i\mu_{B_i} \quad \text{(XI.11a)}$$

Như vậy phản ứng hoá học chỉ có thể diễn ra tự nhiên theo chiều làm giảm $\Sigma\nu_i\mu_{A_i}$, số hạng này phải có giá trị lớn đối với hệ những chất đầu hơn là hệ những chất cuối. Chừng nào phản ứng còn chưa cân bằng thì $\Sigma\nu_i\mu_{A_i}$ còn giảm, đồng thời $\Sigma\nu'_i\mu_{B_i}$ còn tăng. Cuối cùng khi $\Sigma\nu_i\mu_{A_i}$ trở thành bằng $\Sigma\nu'_i\mu_{B_i}$ thì hệ đạt tới trạng thái *cân bằng hoá học*, ứng với điều kiện $dG_{T,p} = \Delta\mu d\lambda = 0$. Vì $d\lambda \neq 0$ nên điều kiện cân bằng là :

$$\Delta\mu = \Sigma\nu'_i\mu_{B_i} - \Sigma\nu_i\mu_{A_i} = 0 \quad \text{(XI.12)}$$

Điều kiện này tương ứng với cực tiểu của hàm $G = f(\lambda)$ ở T,p const, rút ra từ (XI.10) :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,p} = \Delta\mu = 0 \quad \text{(XI.13)}$$

Cũng tương tự như vậy, điều kiện của cân bằng hoá học ở T,V const sẽ là :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = \Delta\mu = 0 \quad \text{(XI.14)}$$

Chú ý ở T, p const, $G = \Sigma\nu_i\overline{G}_{A_i} = \Sigma\nu_i\mu_{A_i}$,

$$G' = \Sigma\nu'_i\overline{G}_{B_i} = \Sigma\nu'_i\mu_{B_i} \text{ và :}$$

$$\Delta G_{T,p} = (G' - G)_{T,p} = \Sigma\nu'_i\mu_{B_i} - \Sigma\nu_i\mu_{A_i} = \Delta\mu \quad \text{(XI.15)}$$

Đại lượng $\Delta G_{T,p}$ gọi là *thế đẳng áp của phản ứng*, nó bằng biến thiên thế đẳng áp của hệ do phản ứng gây ra khi số mol các chất bằng hệ số tỉ lượng của chúng trong phương trình phản ứng. Định nghĩa này là một *quy ước* mà ta cần phải nhớ khi làm các phép tính về cân bằng hoá học.

Thế đẳng áp chuẩn ΔG^o của phản ứng là giá trị của ΔG khi tất cả các chất đều được lấy ở trạng thái chuẩn :

$$\Delta G^o = (G^{o\,\prime} - G^o) = \Sigma \nu_i' \mu^o_{B_i} - \Sigma \nu_i \mu^o_{A_i} = \Delta \mu^o \qquad \text{(XI.16)}$$

$$= \Sigma \nu_i' G^o_{B_i} - \Sigma \nu_i G^o_{A_i}$$

Chú ý rằng *thế đẳng áp* ΔG của phản ứng phụ thuộc vào T và p nhưng *thế đẳng áp chuẩn* ΔG^0 của phản ứng chỉ phụ thuộc vào T vì ở trạng thái chuẩn các áp suất đều nhận giá trị cố định bằng 1 atm (Nói đúng thì chưa có quy định thống nhất về áp suất chuẩn đối với chất tan trong dung dịch lỏng, tuy nhiên thế hoá học của những chất này chỉ phụ thuộc chủ yếu vào T, rất ít vào p, do đó có thể bỏ qua ảnh hưởng của áp suất, coi như áp suất vẫn bằng 1 atm).

§3. ĐỊNH LUẬT TÁC DỤNG KHỐI LƯỢNG VÀ PHƯƠNG TRÌNH ĐẲNG NHIỆT CỦA PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

1. Thiết lập dạng tổng quát nhất của định luật theo phương pháp thế nhiệt động

Nếu ở T,p const diễn ra phản ứng (XI.5) :



$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ... = \nu_1' B_1 + \nu_2' B_2 + ...$$

thì thế đẳng áp ΔG của phản ứng xác định bởi (XI.15) :

$$\Delta G = \Sigma \nu_i' \mu_{B_i} - \Sigma \nu_i \mu_{A_i}$$

Nếu mọi chất đều ở trạng thái chuẩn, trùng với trạng thái chuẩn của cấu tử nguyên chất, thì thế đẳng áp chuẩn ΔG^o của phản ứng được xác định bởi (XI.16) :

$$\Delta G^o = \Sigma \nu_i' \mu^o_{B_i} - \Sigma \nu_i \mu^o_{A_i}$$

do đó

$$\Delta G - \Delta G^o = \Sigma \nu_i' (\mu_{B_i} - \mu^o_{B_i}) - \Sigma \nu_i (\mu_{A_i} - \mu^o_{A_i})$$

Phương trình này đúng với mọi hệ bất kì, đồng thể cũng như dị thể.

Vì biến thiên thế hoá học khi chuyển 1mol chất i từ trạng thái chuẩn sang trạng thái đã cho bằng :

$$\mu_i - \mu_i^o = RT\ln\frac{f_i}{f_i^o} = RT\ln a_i$$

cho nên :

$$\Delta G - \Delta G^o = RT\ln\frac{a_{B_1}^{\nu_1'}\, a_{B_2}^{\nu_2'}\ldots}{a_{A_1}^{\nu_1}\, a_{A_2}^{\nu_2}\ldots} = RT\ln\Pi_a \qquad (XI.17)$$

$$\ln\Pi_a = \ln\Pi\frac{a_{B_i}^{\nu_i'}}{a_{A_i}^{\nu_i}} = \ln\frac{a_{B_1}^{\nu_1'}\, a_{B_2}^{\nu_2'}\ldots}{a_{A_1}^{\nu_1}\, a_{A_2}^{\nu_2}\ldots} \qquad (XI.18)$$

$\Pi\dfrac{a_{B_i}^{\nu_i'}}{a_{A_i}^{\nu_i}}$ là tích các số hạng có dạng $a_{B_i}^{\nu_i'}$ chia cho tích các số hạng có dạng $a_{A_i}^{\nu_i}$.

Khi có cân bằng hoá học, $\Delta G = 0$, do đó :

$$\Delta G^o = -RT\ln\left(\frac{a_{B_1}^{\nu_1'}\, a_{B_2}^{\nu_2'}\ldots}{a_{A_1}^{\nu_1}\, a_{A_2}^{\nu_2}\ldots}\right)_{cb} \qquad (XI.19)$$

Các a_{A_i}, a_{B_i} ... trong (XI.19) là những hoạt độ khi có cân bằng hoá học (cb = cân bằng), khác với những giá trị a_{A_i}, a_{B_i} ... trong (XI.17) hay trong (XI.18) chỉ là hoạt độ ứng với một giai đoạn diễn biến bất kì nào đó của phản ứng, có thể là trạng thái đầu của phản ứng chẳng hạn. (XI.19) có thể viết :

$$\ln\left(\frac{a_{B_1}^{\nu_1'}\, a_{B_2}^{\nu_2'}\ldots}{a_{A_1}^{\nu_1}\, a_{A_2}^{\nu_2}\ldots}\right)_{cb} = -\frac{\Delta G^o}{RT} = f(T)$$

Vì ΔG^o chỉ phụ thuộc vào T, nên vế phải phương trình này là hàm chỉ của T; ở T const nó là một hằng số, vậy vế trái cũng là một hằng số và

bản thân đại lượng sau dấu *ln* cũng là một hằng số gọi là *hằng số cân bằng hoá học* K_a :

$$\boxed{K_a(T) = \Pi\left(\frac{a_{B_i}^{v_i'}}{a_{A_i}^{v_i}}\right)_{cb} = \left(\frac{a_{B_1}^{v_1'} a_{B_2}^{v_2'} \ldots}{a_{A_1}^{v_1} a_{A_2}^{v_2} \ldots}\right)_{cb}} \quad \text{(XI.20)}$$

Sau này, khi không sợ nhầm lẫn thì bỏ không cần ghi kí hiệu cb ở chân. Phù hợp với (XI.20), phương trình (XI.19) có thể viết :

$$\boxed{\Delta G^o = -RT\ln K_a} \quad \text{(XI.21)}$$

và (XI.17) có thể viết :

$$\boxed{\Delta G = RT(\ln \Pi_a - \ln K_a)} \quad \text{(XI.22)}$$

Phương trình (XI.20) là biểu thức tổng quát nhất của *định luật tác dụng khối lượng*.

Sự suy luận ra phương trình (XI.20) và (XI.22) là hoàn toàn tổng quát và không dựa vào một quan niệm nào về cơ chế của quá trình.

Phương trình (XI.22) gọi là *phương trình đẳng nhiệt của phản ứng hoá học,* hay *phương trình Van Hôp,* là một trong những phương trình quan trọng của nhiệt động lực hoá học.

Dưới đây ta sẽ xét những trường hợp riêng.

2. Cân bằng hoá học đồng thể trong pha khí lí tưởng

a) *Hằng số cân bằng* K_p. Đối với khí lí tưởng, $a_i = f_i = p_i$, do đó đối với phản ứng trong pha khí lí tưởng $K_a = K_p = f(T)$.

$$K_p = \Pi\left(\frac{p_{B_i}^{v_i'}}{p_{A_i}^{v_i}}\right)_{cb} = \left(\frac{p_{B_1}^{v_1'} p_{B_2}^{v_2'} \ldots}{p_{A_1}^{v_1} p_{A_2}^{v_2} \ldots}\right)_{cb} \quad \text{(XI.23)}$$

Đối với khí lí tưởng, hằng số cân bằng K_p chỉ phụ thuộc vào T.

Dưới dạng (XI.23), định luật tác dụng khối lượng biểu thị mối liên hệ định lượng giữa những áp suất riêng phần của các khí trong hỗn hợp khí lí tưởng khi có cân bằng hoá học. Thí dụ, đối với phản ứng tổng hợp amoniac : $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$:

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2}\, p_{H_2}^3}$$

ở đây bỏ không ghi ký hiệu tắt cb (cân bằng) ở chân, nhưng cần nhớ là khi tính K_p bao giờ cũng phải lấy những giá trị của áp suất riêng phần khi có cân bằng hoá học ; đối với các hằng số cân bằng khác cũng vậy.

Phương trình đẳng nhiệt (XI.22) của phản ứng viết là :

$$\Delta G = RT(ln\,\Pi_p - ln\,K_p) \qquad (XI.24)$$

ở đây :

$$ln\Pi_p = ln\Pi \frac{p_{B_i}^{\nu_i'}}{p_{A_i}^{\nu_i}} = ln \frac{p_{B_1}^{\nu_1'}\, p_{B_2}^{\nu_2'} \cdots}{p_{A_1}^{\nu_1}\, p_{A_2}^{\nu_2} \cdots} \qquad (XI.25)$$

trong đó các áp suất riêng phần lấy ở một giai đoạn tuỳ ý không phải là trạng thái cân bằng hoá học.

b) *Hằng số cân bằng K_c*. Giữa p_i và nồng độ c_i của khí i trong hỗn hợp khí lí tưởng, có hệ thức $p_i = c_iRT$. Đưa giá trị này của p_i vào (XI.23) và nếu đặt :

$$\Delta\nu = (\nu_1' + \nu_2' + ...) - (\nu_1 + \nu_2 + ...) = const$$

thì sẽ được :

$$K_p(T) = \left(\frac{c_{B_1}^{\nu_1'}\, c_{B_2}^{\nu_2'} \cdots}{c_{A_1}^{\nu_1}\, c_{A_2}^{\nu_2} \cdots} \right)_{cb} . (RT)^{\Delta\nu} \qquad (XI.26)$$

Vì K_p là hằng số chỉ phụ thuộc vào T nên vế phải cũng phải có tính chất này ; ở vế phải $(RT)^{\Delta\nu}$ là một hằng số ở T const, do đó phần còn lại

của vế phải cũng phải là một hằng số chỉ phụ thuộc vào T, gọi là *hằng số cân bằng* K_c

$$K_c = \Pi\left(\frac{c_{B_i}^{v_i'}}{c_{A_i}^{v_i}}\right)_{cb} = \left(\frac{c_{B_1}^{v_1'} c_{B_2}^{v_2'} \dots}{c_{A_1}^{v_1} \; c_{A_2}^{v_2} \dots}\right)_{cb} \qquad \text{(XI.27)}$$

(XI.27) là một dạng của định luật tác dụng khối lượng mà Gunbe và Vagiơ đã thu được năm 1867 ; ở đây nó biểu thị mối liên hệ định lượng giữa nồng độ c_i của các khí trong hỗn hợp lí tưởng khi có cân bằng hoá học.

Đưa K_c vào (XI.26) sẽ được phương trình liên hệ K_p với K_c ở cùng nhiệt độ T đối với phản ứng khảo sát :

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta v} \qquad \text{(XI.28)}$$

Nếu V tính ra lít, p ra atm thì R = 0,082*l*.atm/độ.mol.

c) *Đại lượng* K_x. Giữa p_i và phần mol x_i của khí i trong hỗn hợp khí lí tưởng có hệ thức $p_i = px_i$, p là áp suất toàn phần của hỗn hợp khí. Đưa giá trị đó của p_i vào (XI.23) sẽ được :

$$K_p = K_x p^{\Delta v} \qquad \text{(XI.29)}$$

K_x có dạng :

$$K_x = \Pi\left(\frac{x_{B_i}^{v_i'}}{x_{A_i}^{v_i}}\right)_{cb} = \left(\frac{x_{B_1}^{v_1'} x_{B_2}^{v_2'} \dots}{x_{A_1}^{v_1} \; x_{A_2}^{v_2} \dots}\right)_{cb} \qquad \text{(XI.30)}$$

$$K_x = K_p . p^{-\Delta v} \qquad \text{(XI.29a)}$$

Vì K_p chỉ phụ thuộc vào T nên (XI.29a) cho thấy rằng đại lượng K_x, khác với K_p, không những phụ thuộc vào T, mà còn phụ thuộc cả vào áp suất toàn phần p của hệ. Nói khác, ở T = const, trong khi K_p là hằng số,

không phụ thuộc vào p thì K_x biến thiên theo p, tức là K_x *không phải là hằng số cân bằng* (một đại lượng K chỉ là hằng số cân bằng khi nó là hằng số ở T = const).

K_x chỉ là hằng số cân bằng khi $\Delta\nu = 0$ (phản ứng không có sự thay đổi số mol khí), khi đó nó đồng nhất với K_p. Còn khi $\Delta\nu \neq 0$ mà gọi K_x là hằng số cân bằng thì cách gọi này là không chính xác.

d) *Liên hệ giữa K_p, K_c và K_x* :

$$\boxed{K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu} = K_x p^{\Delta\nu}} \qquad \text{(XI.31)}$$

Chỉ trong trường hợp duy nhất, khi $\Delta\nu = 0$, nghĩa là đối với những phản ứng không có sự thay đổi số mol khí thì 3 đại lượng K_p, K_c và K_x mới bằng nhau :

$$K_p = K_c = K_x \text{ (khi } \Delta\nu = 0)$$

Khi $\Delta\nu \neq 0$ (phản ứng có sự thay đổi số mol khí), K_p có thể bằng K_x khi p = 1 ; K_p có thể bằng K_c khi RT = 1, khi đó T = 1/R = 1/0,082 = 12,2 K.

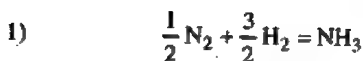
e) *Về giá trị bằng số và thứ nguyên của K_p, K_c và K_x.* Vì phần mol x là một đại lượng tỉ đối, không có thứ nguyên nên K_x cũng không có thứ nguyên.

Khi $\Delta\nu = 0$ thì $K_p = K_c = K_x$, do đó K_p và K_c trong trường hợp này cũng là những đại lượng không có thứ nguyên, giống như K_x.

Khi $\Delta\nu \neq 0$ thì nói chung, các hằng số cân bằng K_p, K_c là những đại lượng có thứ nguyên.

Nhưng dù có thứ nguyên hay không thì đối với cùng một phản ứng, tùy theo chiều phản ứng được xét và tùy theo cách ghi các hệ số tỉ lượng của phản ứng mà một hằng số cân bằng có thể nhận những giá trị bằng số khác nhau.

Thí dụ 1. Ở 450°C, đối với phản ứng tổng hợp (hay phân li) NH_3 :

1) 

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3$$

$$K_p = K_1 = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2}\ p_{H_2}^{3/2}} = 0{,}00649\ \text{atm}^{-1}$$

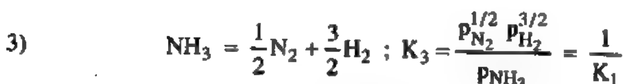
bởi vì :

$$[K_1] = \frac{[\text{áp suất}]}{[\text{áp suất}]^2} = [\text{áp suất}]^{-1}$$

2) 

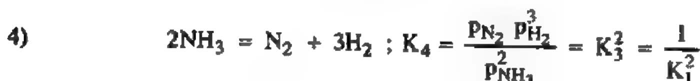
$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

$$K_2 = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2}\ p_{H_2}^3} = K_1^2 = 0{,}421.10^{-4}\ \text{atm}^{-2}$$

3) 

$$NH_3 = \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2\ ;\ K_3 = \frac{p_{N_2}^{1/2}\ p_{H_2}^{3/2}}{p_{NH_3}} = \frac{1}{K_1}$$

$$K_3 = \frac{1}{K_1} = \frac{1}{0{,}00649\ \text{atm}^{-1}} = 154{,}1\ \text{atm}$$

4) 

$$2NH_3 = N_2 + 3H_2\ ;\ K_4 = \frac{p_{N_2}\ p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2} = K_3^2 = \frac{1}{K_1^2}$$

$$K_4 = 2{,}37\ .\ 10^4\ \text{atm}^2\ .$$

Thí dụ 2. Ở $t = 830^\circ C$ và $p = 1\text{atm}$, phản ứng trong pha khí :



$$2H_2S = 2H_2 + S_2$$

có hằng số cân bằng :

$$K_c = \frac{c_{H_2}^2\ c_{S_2}}{c_{H_2S}^2} = 0{,}79\ .\ 10^{-5}\ \text{mol}/l$$

K_c có thứ nguyên :

$$[K_c] = \frac{[\text{nồng độ}]^3}{[\text{nồng độ}]^2} = [\text{nồng độ}]$$

Nếu đổi đơn vị *nồng độ ra milimol/l* $= \frac{1}{1000}$ *mol/l* thì nồng độ sẽ biểu thị bằng giá trị mới lớn hơn giá trị cũ 1000 lần, do đó :

$$K_c = 0{,}79\ .\ 10^{-5}\ .\ 10^3\ \text{milimol}/l$$

$$= 0{,}79\ .\ 10^{-2}\ \text{milimol}/l.$$

3. Cân bằng hoá học đồng thể trong pha khí không lí tưởng (hỗn hợp khí thực)

Đối với khí thực i, $a_i = f_i$, tức là hoạt độ a_i của khí chính là hoạt áp f_i của nó, do đó, đối với phản ứng trong hỗn hợp khí thực, $K_a = K_f$; ở đây K_f là hằng số cân bằng chỉ phụ thuộc vào T và có dạng :

$$K_f(T) = \Pi\left(\frac{f_{B_i}^{\nu_i'}}{f_{A_i}^{\nu_i}}\right)_{cb} = \left(\frac{f_{B_1}^{\nu_1'}\, f_{B_2}^{\nu_2'}\ldots}{f_{A_1}^{\nu_1}\, f_{A_2}^{\nu_2}\ldots}\right)_{cb} \qquad (XI.32)$$

Phương trình đẳng nhiệt của phản ứng (XI.22) trở thành :

$$\Delta G = RT(ln\,\Pi_f \; - ln\,K_f) \qquad (XI.33)$$

với :

$$\Pi_f = \Pi\frac{f_{B_i}^{\nu_i'}}{f_{A_i}^{\nu_i}} = \frac{f_{B_1}^{\nu_1'}\, f_{B_2}^{\nu_2'}\ldots}{f_{A_1}^{\nu_1}\, f_{A_2}^{\nu_2}\ldots}$$

và : $$\Delta G^o = -RTlnK_f \qquad (XI.34)$$

Có thể tính f_i theo quy tắc gần đúng (VII.65) :

$$f_i = f_{A_i}^o$$

ở đây f_i^o là hoạt áp của khí i nguyên chất ở cùng T như hỗn hợp khí và có áp suất p_i^o bằng áp suất toàn phần p của hỗn hợp ; đại lượng f_i^o có thể tính theo (VII.66) :

$$f_i^o = \gamma_i p_i^o = \gamma_i p$$

γ_i là hệ số hoạt độ của khí i nguyên chất tại áp suất $p_i^o = p$. Đối với khí i nguyên chất, ở trạng thái chuẩn $f_i^o = p_i^o = p = 1atm$, khi đó $\gamma_i = 1$; ở các trạng thái khác, có thể tính gần đúng f_i^o theo nguyên lí trạng thái tương ứng (xem ch. VI, § 2).

Kết hợp (VII.65) với (VII.66) được :

$$f_i = \gamma_i p x_i = \gamma_i p_i \qquad (XI.35)$$

từ đó, nếu đưa $f_i = \gamma_i p_i$ vào (XI.32) sẽ được :

$$K_f = \Pi\left(\frac{\gamma_{B_i}^{\nu_i'}}{\gamma_{A_i}^{\nu_i}}\right)_{cb} . \Pi\left(\frac{p_{B_i}^{\nu_i'}}{p_{A_i}^{\nu_i}}\right)_{cb} = K_\gamma K_p \qquad (XI.36)$$

trong đó :

$$K_\gamma = \Pi\left(\frac{\gamma_{B_i}^{\nu_i'}}{\gamma_{A_i}^{\nu_i}}\right)_{cb} = \left(\frac{\gamma_{B_1}^{\nu_1'} \cdot \gamma_{B_2}^{\nu_2'} \ldots}{\gamma_{A_1}^{\nu_1} \cdot \gamma_{A_2}^{\nu_2} \ldots}\right)_{cb} \quad \text{(XI.37)}$$

Đối với cân bằng hoá học trong hỗn hợp khí thực ở T = const, các đại lượng K_γ và K_p nói chung đều không phải là hằng số vì chúng đều thay đổi theo áp suất toàn phần p của hỗn hợp. Nhưng tích của K_γ với K_p, tức là K_f thì đúng là hằng số ở T = const, không phụ thuộc vào p.

Nếu đưa giá trị $f_i = \gamma_i\, p\, x_i$ từ (XI.35) vào (XI.32) sẽ được :

$$K_f = K\gamma\, K_x\, p^{\Delta\nu} \quad \text{(XI.38)}$$

Đối với hỗn hợp khí thực, K_x trong (XI.38) cũng không phải là hằng số ở T = const, vì nó cũng thay đổi theo p.

Tóm lại, *đối với cân bằng hoá học trong hỗn hợp khí thực, chỉ K_f mới duy nhất là hằng số ở T = const,* không phụ thuộc vào p. Giá trị của K_f đồng nhất với K_p khi p = 1 atm, K_f giữ nguyên giá trị này ở những áp suất cao hơn, miễn là T = const, trong khi đó thì K_p thay đổi theo p, và K_x cũng vậy.

4. Cân bằng hoá học đồng thể trong pha lỏng

a) *Dung dịch lí tưởng*. Đối với cấu tử i trong dung dịch lí tưởng, $a_i = x_i$ (thang nồng độ phần mol x_i), do đó đối với cân bằng hoá học trong dung dịch lí tưởng, $K_a = K_x$ và phương trình đẳng nhiệt của phản ứng có dạng :

$$\Delta G = RT(ln\,\Pi_x - ln\,K_x) \quad \text{(XI.39)}$$

$$\Pi_x = \Pi\frac{x_{B_i}^{\nu_i'}}{x_{A_i}^{\nu_i}} = \frac{x_{B_1}^{\nu_1'}\, x_{B_2}^{\nu_2'} \ldots}{x_{A_1}^{\nu_1}\, x_{A_2}^{\nu_2} \ldots}$$

$$K_x = \Pi\left(\frac{x_{B_i}^{\nu_i'}}{x_{A_i}^{\nu_i}}\right)_{cb} = \left(\frac{x_{B_1}^{\nu_1'}\, x_{B_2}^{\nu_2'} \ldots}{x_{A_1}^{\nu_1}\, x_{A_2}^{\nu_2} \ldots}\right)_{cb} \quad \text{(XI.40)}$$

$$\Delta G^o = -RT\,ln\,K_x \quad \text{(XI.41)}$$

Có thể chuyển từ K_x sang K_c như sau : Nồng độ mol - thể tích c_i của i trong dung dịch là $c_i = n_i/V$, n_i là số mol i trong thể tích V của dung dịch, do đó $n_i = c_iV$ và :

$$x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i} = \frac{c_iV}{\Sigma c_iV} = \frac{c_i}{\Sigma c_i} = kc_i \text{ với } k = \frac{1}{\Sigma c_i} \qquad (XI.42)$$

Đưa giá trị này của x_i vào (XI.40) được :

$$K_x = \left(\frac{c_{B_1}^{\nu_1'} c_{B_2}^{\nu_2'}\ldots}{c_{A_1}^{\nu_1} c_{A_2}^{\nu_2}\ldots}\right)_{cb} . k^{\Delta\nu} = K_c . \frac{1}{(\Sigma c_i)^{\Delta\nu}} \qquad (XI.43)$$

Hằng số cân bằng K_c là :

$$K_c = \Pi\left(\frac{c_{B_i}^{\nu_i'}}{c_{A_i}^{\nu_i}}\right)_{cb} = \left(\frac{c_{B_1}^{\nu_1'} c_{B_2}^{\nu_2'}\ldots}{c_{A_1}^{\nu_1} c_{A_2}^{\nu_2}\ldots}\right)_{cb} \qquad (XI.44)$$

$$K_c = K_x (\Sigma c_i)^{\Delta\nu} = K_x\left(\frac{\Sigma n_i}{V}\right)^{\Delta\nu} \qquad (XI.43a)$$

Chú ý rằng :

$$\Sigma c_i = cA_1 + cA_2 + \ldots + cB_1 + cB_2 + \ldots + \frac{1}{M_o}(1000\rho - \Sigma c_iM_i) \qquad (XI.45)$$

ở đây M_o là khối lượng phân tử của dung môi còn M_i là khối lượng phân tử các chất i ($i \geq 1$) trong phản ứng (XI.5) và tan trong dung môi đã cho, ρ là khối lượng riêng của dung dịch.

b) Dung dịch thực : Hằng số cân bằng chỉ phụ thuộc vào T là K_a .

Trong thang nồng độ x_i thì $a_i = \gamma_{x,i} . x_i$; $\gamma_{x,i}$ là hệ số hoạt độ của i trong thang x. Đưa giá trị đó của a_i vào biểu thức (XI.20) của K_a sẽ được :

$$K_a = K_{\gamma_x} . K_x \qquad (XI.46)$$

trong đó :

$$K_{\gamma_x} = \left(\frac{\gamma_{x,B_1}^{\nu_1'} . \gamma_{x,B_2}^{\nu_2'}\ldots}{\gamma_{x,A_1}^{\nu_1} . \gamma_{x,A_2}^{\nu_2}\ldots}\right)_{cb} \qquad (XI.47)$$

Vì các hệ số hoạt độ $\gamma_{x,i}$ và do đó K_{γ_x} phụ thuộc vào nồng độ x_i của các chất i trong dung dịch thực cho nên theo (XI.46) $K_x = K_a / K_{\gamma_x}$ cũng phụ thuộc vào các nồng độ x_i. Nói khác, ở T = const, K_x và K_{γ_x} thay đổi theo nồng độ. Chỉ $K_a = K_{\gamma_x} . K_x$ mới là hằng số ở T = const.

Trong thang nồng độ molan m_i hay nồng độ mol - thể tích c_i thì $a_i = \gamma_{m,i}\, m_i$ hoặc $a_i = \gamma_{c,i}\, c_i$, ở đây $\gamma_{m,i}$ hay $\gamma_{c,i}$ là hệ số hoạt độ trong thang nồng độ tương ứng. Khi đó :

$$K_a = K_{\gamma_m} . K_m \text{ hoặc } K_a = K_{\gamma_c} . K_c \quad \text{(XI.48)}$$

K_{γ_m} hoặc K_{γ_c} có dạng tương tự (XI.47), chỉ phải thay γ_x bằng γ_m hoặc γ_c. Các đại lượng K_{γ_m}, K_m, K_{γ_c}, K_c cũng đều thay đổi theo nồng độ. *Chỉ duy nhất K_a mới là hằng số ở T = const đối với cân bằng hoá học trong dung dịch thực.*

c) *Dung dịch thực và loãng.* Đối với dung dịch rất loãng, các γ_x, γ_m, γ_c đều bằng 1, các K_{γ_x}, K_{γ_m}, K_{γ_c} cũng đều bằng 1. Khi đó K_x, K_m, K_c mới trở thành hằng số ở T = const. Các giá trị bằng số của K_x, K_m và K_c là khác nhau nhưng tỉ lệ với nhau.

Trong trường hợp chung :

$$x_i = \frac{m_i}{\Sigma m_i} = \frac{c_i}{\Sigma c_i} \quad \text{(XI.49)}$$

trong đó :

$$\Sigma m_i = m_{A_1} + m_{A_2} + ... + m_{B_1} + m_{B_2} + ... + \frac{1000}{M_o} \quad \text{(XI.50)}$$

$$\Sigma c_i = c_{A_1} + c_{A_2} + ... + c_{B_1} + c_{B_2} + ... + \frac{1}{M_o}(1000\rho - \Sigma c_i M_i)$$

Hệ thức cuối này lặp lại hệ thức (XI.45) đã trình bày ở trên. Từ đó suy ra dễ dàng :

$$K_x = \frac{K_m}{(\Sigma m_i)^{\Delta\nu}} = \frac{K_c}{(\Sigma c_i)^{\Delta\nu}} \quad \text{(XI.51)}$$

Đối với dung dịch vô cùng loãng :

$$\Sigma m_i \approx \frac{1000}{M_o} \text{ và } \Sigma c_i \approx \frac{1000\rho}{M_o} \quad \text{(XI.52)}$$

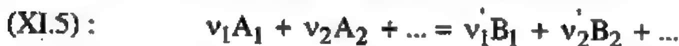
do đó :

$$K_x \approx K_m \left(\frac{M_o}{1000}\right)^{\Delta\nu} \approx K_c \left(\frac{M_o}{1000\rho}\right)^{\Delta\nu} \quad \text{(XI.53)}$$

§4. ỨNG DỤNG CỦA PHƯƠNG TRÌNH ĐẲNG NHIỆT VÀ CỦA THẾ ĐẲNG ÁP CHUẨN CỦA PHẢN ỨNG

1. Phương trình đẳng nhiệt và chiều của phản ứng

Phương trình đẳng nhiệt của phản ứng cho phép đánh giá khả năng, về nguyên tắc, thực hiện phản ứng theo chiều nào đó. Đối với phản ứng (XI.5) :



$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ... = \nu'_1 B_1 + \nu'_2 B_2 + ...$$

ở T, p đã cho, ta tính ΔG của phản ứng với giả thiết phản ứng diễn ra theo chiều thuận (từ trái sang phải) :

1) nếu $\Delta G < 0$, phản ứng có khả năng diễn ra tự nhiên theo chiều đã giả thiết ;

2) nếu $\Delta G > 0$, phản ứng không thể diễn ra theo chiều đã giả thiết, chỉ có khả năng diễn ra theo chiều nghịch (từ phải sang trái) ;

3) nếu $\Delta G = 0$, hệ ở vào trạng thái cân bằng hoá học.

Thí dụ xét phản ứng : $CO + H_2O\ (k) = CO_2 + H_2$

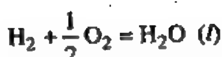
Giả thử lấy CO ở 10 bar, hơi nước H_2O ở 5 bar cho vào phòng phản ứng ở 700°C với mục đích muốn điều chế CO_2 và H_2 ở 1,5 bar, biết rằng ở 700°C, phản ứng đó có $K_p = 0{,}71$.

Để đánh giá khả năng lí thuyết của quá trình, ta giả thiết các khí là lí tưởng và tính ΔG theo phương trình đẳng nhiệt (XI.24) của phản ứng :

$$\Delta G = RT\left(ln\frac{p_{CO_2}p_{H_2}}{p_{CO}\ p_{H_2O}} - lnK_p\right)$$

$$\Delta G = 8{,}314.973\left(ln\frac{1{,}5.1{,}5}{10.5} - ln\,0{,}71\right)$$

$\Delta G = -\ 22315{,}78\ J < 0$. Vậy phản ứng có khả năng xảy ra về nguyên tắc. Chú ý rằng đây mới chỉ là khả năng về nguyên tắc. Phản ứng có thực sự diễn ra hay không, điều này còn tuỳ thuộc vào những yếu tố động học (tốc độ phản ứng). Nếu $\Delta G \ll 0$ mà phản ứng không diễn ra, đó là do có những cản trở về mặt động học. Thí dụ ở t = 25°C, p = 1 bar, phản ứng :



$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O\ (l)$$

có $\Delta G^o_{298} = -228,378$ kJ/mol, song phản ứng không diễn ra. Nhưng nếu đưa vào hệ một chất xúc tác thích hợp thì phản ứng sẽ diễn ra với tốc độ lớn và thực tế cho đến hết.

2. Thế đẳng áp chuẩn và chiều của phản ứng

Có thể dùng một cách tiện lợi thế đẳng áp chuẩn ΔG^o của phản ứng để đánh giá khả năng thực hiện phản ứng vì ΔG^o dễ tính hơn ΔG.

1) Khi $\Delta G^o \ll 0$ thì, phù hợp với $\Delta G^o = -RTlnK_a$, hằng số cân bằng K_a sẽ rất lớn và phản ứng có khả năng về nguyên tắc thực hiện không những chỉ trong điều kiện chuẩn, mà cả trong những điều kiện bất kì bởi vì để có thể đổi được dấu của ΔG thì phải làm tăng giá trị tuyệt đối số hạng thứ nhất vế phải phương trình đẳng nhiệt của phản ứng :

$$\Delta G = RTln\frac{a_{B_1}^{\nu_1} a_{B_2}^{\nu_2}\ldots}{a_{A_1}^{\nu_1} a_{A_2}^{\nu_2}\ldots} - RTlnK_a$$

một lượng thực tế không thể nào đạt được.

Kết luận này là đúng, đặc biệt, đối với *phản ứng hình thành hợp chất từ đơn chất*. Do đó có thể nói hợp chất là *bền* hay *không bền nhiệt động*, tuỳ theo thế đẳng áp chuẩn hình thành hợp chất từ đơn chất, $\Delta G^o \ll 0$ (hợp chất bền) hoặc $\Delta G^o \gg 0$ (hợp chất không bền). Hợp chất bền là hợp chất có khả năng hình thành từ đơn chất; hợp chất không bền là hợp chất có khả năng phân tích thành đơn chất.

2) Nếu $\Delta G^o \gg 0$ thì phản ứng sẽ diễn ra ở mức không đáng kể. Đặc biệt, nếu ΔG^o rất lớn thì không thể tạo ra được những điều kiện có lợi cho sự diễn biến của phản ứng.

3) Nếu ΔG^o bé về giá trị tuyệt đối (ΔG^o có thể > 0 hoặc < 0) thì không thể rút ra kết luận gì về chiều của quá trình. Thí dụ, đối với phản ứng tổng hợp NH_3, $\Delta G^o_{673} = 24,16$ kJ/mol > 0. Nhưng ở 400^oC, với chất xúc tác thích hợp, thì vẫn thực hiện được phản ứng tổng hợp NH_3.

Để tính thế đẳng áp chuẩn của phản ứng từ những thế đẳng áp chuẩn hình thành hợp chất từ đơn chất, ta có thể dùng quy tắc tương tự như quy tắc tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng từ các sinh nhiệt (nhiệt hình thành) :

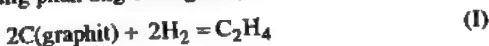
$$\Delta G^0_{298,pứ} = \Sigma(\Delta G^0_{298,ht})_{cuối} - \Sigma(\Delta G^0_{298,ht})_{đầu} \qquad (XI.54)$$

3. Sự tổ hợp cân bằng và tính gián tiếp cân bằng

Ích lợi thực tiễn cơ bản của các thế đẳng áp chuẩn ΔG^0 của phản ứng là nó cho khả năng tổ hợp các cân bằng và tính hằng số cân bằng đối với những phản ứng chưa có dữ kiện thực nghiệm hay không thể nghiên cứu trực tiếp bằng thực nghiệm. Cách tính cũng tiến hành tương tự như tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng theo định luật Hetxơ.

Vì G là hàm trạng thái của hệ nên ΔG^0 chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của hệ, không phụ thuộc vào đường đi.

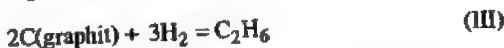
Thí dụ. Xét những phản ứng ở cùng nhiệt độ T :



$$2C(graphit) + 2H_2 = C_2H_4 \qquad (I)$$



$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 \qquad (II)$$



$$2C(graphit) + 3H_2 = C_2H_6 \qquad (III)$$

Dễ thấy rằng phản ứng (III) là tổng của 2 phản ứng (I) và (II)

$$(III) = (I) + (II)$$

do đó :

$$\Delta G^0_{III} = \Delta G^0_I + \Delta G^0_{II}$$

tức là có thể đi thẳng từ C (graphit) và H_2 đến etan C_2H_6 bằng phản ứng (III) hoặc qu trung gian hình thành etilen C_2H_4 theo phản ứng (I) rồi sau đó hiđro hoá etilen theo phả ứng (II), ΔG^0 trong hai cách đó phải bằng nhau.

Từ đó :

$$-RT\ln K_{III} = -RT(\ln K_I + \ln K_{II})$$

$$\ln K_{III} = \ln K_I + \ln K_{II} \text{ hoặc } K_{III} = K_I \cdot K_{II}$$

Bằng cách đó tính được gián tiếp hằng số cân bằng K_{III} của phản ứng (III) dựa và những giá trị đã biết K_I và K_{II} của phản ứng (I) và (II).

§5. ẢNH HƯỞNG CỦA ÁP SUẤT LÊN CÂN BẰNG HOÁ HỌC

Áp suất không có ảnh hưởng đáng kể lên cân bằng hoá học trong pha lỏng vì pha lỏng là khó nén. Do đó, ta chỉ xét ảnh hưởng của áp suất lên cân bằng hoá học trong pha khí và để đơn giản ta giả thiết pha khí là hỗn hợp khí lí tưởng. Đối với cân bằng hoá học trong hệ khí lí tưởng, ta có :

$$K_x = K_p \cdot p^{-\Delta\nu}$$

từ đó :

$$lnK_x = lnK_p - \Delta\nu lnp$$

Lấy đạo hàm theo p ở T = const :

$$\left(\frac{\partial lnK_x}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial lnK_p}{\partial p}\right)_T - \Delta\nu\left(\frac{\partial lnp}{\partial p}\right)_T$$

Đối với hệ khí lí tưởng, K_p chỉ phụ thuộc vào T, không phụ thuộc vào p, do đó $(\partial lnK_p/\partial p)_T = 0$ còn $\partial lnp = \partial p/p$ và $\partial lnp/\partial p = 1/p$, vậy :

$$\left(\frac{\partial lnK_x}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta\nu}{p} = -\frac{\Delta V}{RT} \qquad \text{(XI.55)}$$

vì $p\Delta V = \Delta\nu RT$. Từ (XI.55) suy ra :

1) nếu $\Delta\nu = 0$ (phản ứng không có sự thay đổi số mol khí) thì K_x không thay đổi theo p, tức là sự thay đổi áp suất ở T = const không làm thay đổi vị trí của cân bằng hoá học ;

2) nếu $\Delta\nu < 0$ (phản ứng có sự giảm số mol khí) thì

$$\left(\frac{\partial lnK_x}{\partial p}\right)_T > 0$$

nghĩa là ở T = const, K_x biến thiên cùng chiều với p. Nếu p tăng thì K_x tăng theo tức là cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận, từ trái sang phải,

là chiều làm giảm số mol khí (tức là chiều làm giảm bớt áp suất) : những lượng nào đó những chất đầu A_1, A_2,... phản ứng với nhau để hình thành thêm những lượng mới những chất cuối B_1, B_2,...

3) Ta cũng sẽ được những kết quả tương tự nhưng ngược nếu $\Delta\nu > 0$ (phản ứng có sự tăng số mol khí).

Những điều nói trên phù hợp với nguyên lí chuyển dịch cân bằng Lơ Satơliê - Braun. Do đó có thể xem (XI.55) là biểu thức định lượng của nguyên lí này áp dụng cho sự chuyển dịch cân bằng hoá học dưới tác dụng của áp suất.

§6. CÂN BẰNG HOÁ HỌC DỊ THỂ

1. Định nghĩa và thí dụ

Cân bằng hoá học dị thể là cân bằng trong những hệ mà các chất phản ứng có mặt ở những pha khác nhau. Thí dụ, cân bằng trong phản ứng khử FeO bằng khí CO :



$$FeO(r) + CO = Fe(r) + CO_2 \qquad (I)$$

ở đây có 2 pha rắn : mỗi chất rắn nguyên chất FeO và Fe là một pha riêng (pha rắn nguyên chất) không hợp thành dung dịch rắn với nhau hoặc với pha khí; còn các khí CO và CO_2 thì hợp thành một pha khí duy nhất.

Một thí dụ khác, sự nhiệt phân của $CaCO_3$ (nung vôi) :



$$CaCO_3(r) = CaO(r) + CO_2 \qquad (II)$$

ở đây có 3 pha, mỗi pha là một chất nguyên chất : pha rắn $CaCO_3$, pha rắn CaO và pha khí CO_2.

2. Định luật tác dụng khối lượng đối với cân bằng hoá học dị thể

Phương trình (XI.20) :

$$K_a(T) = \left(\frac{a_{B_1}^{\nu_1} a_{B_2}^{\nu_2} \ldots}{a_{A_1}^{\nu_1} a_{A_2}^{\nu_2} \ldots} \right)_{cb} \qquad (XI.20)$$

là biểu thức tổng quát nhất của định luật tác dụng khối lượng, đúng cho mọi hệ bất kì, đồng thể cũng như dị thể.

Thông thường nhất, những pha rắn và đôi khi những pha lỏng có mặt trong phản ứng dị thể là những chất hoá học (những cá nhân hoá học) thực tế nguyên chất, hoạt độ của chúng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ (áp suất chỉ có ảnh hưởng rất nhỏ, không đáng kể đối với những pha ngưng tụ). Ở T = const, hoạt độ của những chất đó là những hằng số, có thể gộp vào hằng số cân bằng của phương trình (XI.20). Nếu điều này xảy ra đối với mọi pha ngưng tụ của phản ứng thì ở phương trình (XI.20) sẽ chỉ còn có hoạt độ a_i của các cấu tử khí khi có cân bằng và $a_i = f_i$ đối với khí thực i, $a_i = p_i$ đối với khí lí tưởng i, còn những đặc trưng của các cấu tử ngưng tụ sẽ không biểu thị ở dạng rõ ràng trong phương trình ấy.

Thí dụ, đối với phản ứng (I), hằng số cân bằng là :

$$K_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$$

và đối với phản ứng (II) (nung vôi), hằng số cân bằng là :

$$K_p = p_{CO_2}$$

Đối với sự nung vôi, ở mỗi nhiệt độ T, áp suất p_{CO_2} là một hằng số không phụ thuộc vào lượng $CaCO_3$ và CaO có mặt trong hệ. Áp suất cân bằng đó (p_{CO_2}) gọi là *áp suất phân li*.

Ta cũng được kết quả tương tự đối với những phản ứng dị thể chỉ có một cấu tử ở trạng thái khí. Đặc biệt, những phản ứng phân li cacbonat, hiđrat (tinh thể ngậm nước), amoniacat, một số oxit, sunfua v.v... đều thuộc loại đó. Thí dụ những phản ứng :



$$MgCO_3(r) = MgO(r) + CO_2$$



$$4CuO(r) = 2\,Cu_2O\,(r) + O_2$$



$$MgSO_4 \,.\, 7H_2O\,(r) = MgSO_4 \,.\, 6H_2O\,(r) + H_2O(k)$$

CHƯƠNG XII

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ LÊN CÂN BẰNG HOÁ HỌC. NGUYÊN LÍ THỨ BA CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

§1. SỰ PHỤ THUỘC CỦA HẰNG SỐ CÂN BẰNG VÀO NHIỆT ĐỘ

1. Phương trình đẳng áp và đẳng tích của phản ứng hoá học

Ta viết phương trình Gipxơ – Hemhon (V.25) đối với phản ứng chuẩn sẽ được :

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G^{o}}{T}\right) = -\frac{\Delta H^{o}}{T^{2}} \qquad \text{(XII.1)}$$

ΔG^{o} là thế đẳng áp chuẩn của phản ứng, trong trường hợp tổng quát có dạng :

$$\Delta G^{o} = -RT\,ln\,K_a$$

Đưa giá trị này của ΔG^{o} vào (XII.1) sẽ được *phương trình Van Hôp :*

$$\frac{d\,ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^{o}}{RT^{2}} \qquad \text{(XII.2)}$$

ΔH^{o} là entanpi chuẩn của phản ứng : đó là biến thiên entanpi (hoặc hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở p = const) khi các chất đầu của phản ứng ở trạng thái chuẩn cho những chất cuối cũng ở trạng thái chuẩn ở áp suất 1atm. Vì hiệu ứng nhiệt của phản ứng chỉ phụ thuộc không đáng kể vào áp suất, nên ta có thể bỏ chỉ số "o" ở hiệu ứng nhiệt. Vậy $\Delta H^{o} \approx \Delta H$ và có thể thay (XII.2) bằng :

$$\left(\frac{\partial ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad \text{(XII.3)}$$

Phương trình này gọi là *phương trình đẳng áp của phản ứng*. Vì K_a chỉ phụ thuộc vào T, không phụ thuộc vào p, nên ý nghĩa của phương trình đẳng áp chỉ là ở chỗ trong phương trình có hiệu ứng nhiệt đẳng áp của phản ứng.

Đối với phản ứng trong hỗn hợp khí lí tưởng, $K_a = K_p$, *phương trình đẳng áp* của phản ứng có dạng :

$$\left(\frac{\partial ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{Q_p}{RT^2} \qquad \text{(XII.4)}$$

Đối với phản ứng ở thể tích không đổi, ta sẽ được *phương trình đẳng tích của phản ứng :*

$$\frac{\partial ln K_c}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{Q_V}{RT^2} \qquad \text{(XII.5)}$$

Chứng minh :

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v}$$

$$ln K_c = ln K_p - \Delta v\, ln RT$$

$$\frac{d ln K_c}{dT} = \frac{d ln K_p}{dT} - \Delta v \frac{d ln RT}{dT}$$

$$d ln RT = \frac{dRT}{RT} = \frac{RdT}{RT} = \frac{dT}{T} \rightarrow \frac{d ln RT}{dT} = \frac{1}{T}$$

$$\frac{d ln K_c}{dT} = \frac{d ln K_p}{dT} - \frac{\Delta v}{T} = \frac{Q_p}{RT^2} - \frac{\Delta v}{T}$$

$$\frac{d ln K_c}{dT} = \frac{Q_p - \Delta v RT}{RT^2} = \frac{Q_V}{RT^2} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

bởi vì theo (III.3) $Q_p = Q_V + \Delta v RT$

Phương trình đẳng áp và đẳng tích của phản ứng hoá học được Van Hôp thiết lập đầu tiên (1885).

2. Sự chuyển dịch cân bằng hoá học dưới tác dụng của nhiệt độ

Có thể gộp hai phương trình đẳng áp và đẳng tích của phản ứng thành một phương trình chung như sau :

$$\frac{dlnK}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

K sẽ là K_p nếu $Q = Q_p$ và sẽ là K_c nếu $Q = Q_V$.

Phương trình này cho phép tiên đoán chiều chuyển dịch cân bằng hoá học dưới tác dụng của nhiệt độ. Giả thử phản ứng sau, từ trái sang phải là thu nhiệt (Q > 0) :



$$A + B = C + D \qquad (Q > 0)$$

Khi đó $\frac{dlnK}{dT} > 0$, tức là nếu T tăng thì *ln*K và do đó K tăng theo. K tăng có nghĩa là lượng các chất sản phẩm C và D tăng còn lượng các chất đầu A và B giảm đi. Vậy *sự tăng nhiệt độ làm cho cân bằng chuyển dịch sang chiều ứng với phản ứng thu nhiệt*, điều này phù hợp với nguyên lí chuyển dịch cân bằng Lơ Satơliê - Braun. Do đó có thể nói phương trình đẳng áp và đẳng tích của phản ứng là biểu thức định lượng của nguyên lí Lơ Satơliê - Braun áp dụng cho sự chuyển dịch của cân bằng hoá học dưới tác dụng của nhiệt độ.

3. Tích phân gần đúng phương trình Van Hôp

Nếu giả thiết ΔH = const ($\Delta C_p = 0$) thì từ (XII.4) :

$$dlnK_p = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \qquad \text{(XII.4a)}$$

$$lnK_p = \frac{\Delta H}{R} \int \frac{dT}{T^2} + I' = -\frac{\Delta H}{RT} + I'$$

I' là hằng số tích phân. Chuyển sang logarit thập phân :

$$lgK_p = -\frac{\Delta H}{8,314.2,303T} + \frac{I'}{2,303}$$

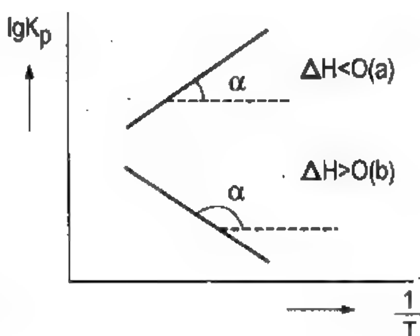
$$lgK_p = \frac{A}{T} + B \qquad (XII.6)$$

$A = -\Delta H/(8,314.2,303)$ và $B = I/2,303$ là những hằng số. (XII.6) cho thấy lgK_p phụ thuộc theo đường thẳng vào $1/T$. Độ dốc của đường thẳng bằng :

$$tg\alpha = -\frac{\Delta H}{8,314.2,303} = A$$

Nếu A> 0 (tức là $\Delta H < 0$, phản ứng tỏa nhiệt) thì lgK_p, và do đó K_p sẽ tăng khi T giảm, tức là khi 1/T tăng (hình XII-1a).

Nếu A< 0 (tức là $\Delta H > 0$, phản ứng thu nhiệt) thì lgK_p và do đó K_p sẽ giảm khi 1/T tăng (hình XII-1b).



Hình XII–1. Sự phụ thuộc của lgK_p vào $\frac{1}{T}$

a) khi $\Delta H < 0$ (toả nhiệt)
b) khi $\Delta H > 0$ (thu nhiệt)

Còn hằng số B thì bằng tung độ gốc của đường thẳng. Có thể tích phân phương trình (XII.4a) giữa hai nhiệt độ T_1 và T_2 sẽ được :

$$ln\frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (XII.7)$$

hoặc

$$lg\frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} = \frac{\Delta H}{8,314.2,303}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (XII.7a)$$

Trong những phương trình này, ΔH là giá trị trung bình của hiệu ứng nhiệt của phản ứng giữa hai nhiệt độ T_1 và T_2 :

$$\Delta H \approx \frac{1}{2}(\Delta H_{T_1} + \Delta H_{T_2})$$

Những phương trình (XII.7) cho phép làm hai loại tính :

a) Xác định K_{p,T_2} khi đã biết K_{p,T_1} (thường $T_1 = 298K$) và ΔH của phản ứng ;

b) Xác định ΔH của phản ứng khi đã biết K_{p,T_1} và K_{p,T_2} .

4. Tích phân chính xác hơn phương trình Van Hôp

Để lấy tích phân chính xác hơn, cần phải kể đến sự phụ thuộc ΔH của phản ứng vào T. Theo định luật Kiếc Hôp (III.8) :

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p \text{ hay } d\Delta H = \Delta C_p dT$$

từ đó :

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int \Delta C_p dT \qquad \text{(XII.8)}$$

ΔH_0 là hằng số tích phân. ΔC_p thường có dạng (III.13) :

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \qquad \text{(XII.9)}$$

Khi đó :

$$\int \Delta C_p dT = \int\left(\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}\right)dT =$$

$$= \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3 - \frac{\Delta c'}{T} \qquad \text{(XII.10)}$$

Đưa (XII.10) vào (XII.8) :

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3 - \frac{\Delta c'}{T} \qquad \text{(XII.11)}$$

Từ (XII.4a), lấy tích phân :

$$\ln K_p = \frac{1}{R}\int\frac{\Delta H_T dT}{T^2} + I' \qquad \text{(XII.12)}$$

Thay ΔH trong (XII.12) bằng biểu thức (XII.11) :

$$\ln K_p = \frac{1}{R}\int\frac{\Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3 - \frac{\Delta c'}{T}}{T^2}dT + I' =$$

$$= \frac{1}{R}\int\left(\frac{\Delta H_0}{T^2} + \frac{\Delta a}{T} + \frac{1}{2}\Delta b + \frac{1}{3}\Delta cT - \frac{\Delta c'}{T^3}\right)dT + I' =$$

$$= -\frac{\Delta H_o}{RT} + \frac{\Delta a}{R} lnT + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + \frac{\Delta c'}{2R} T^{-2} + I' \qquad (XII.13)$$

hoặc :

$$lg K_p = -\frac{\Delta H_o}{19,15T} + \frac{\Delta a}{8,314} lgT + \frac{\Delta b}{38,29} T + \frac{\Delta c}{114,88} T^2 + $$

$$+ \frac{\Delta c'}{38,29} T^{-2} + I'' \qquad (XII.14)$$

trong đó I" = I'/2,303.

Mặt khác, $\Delta G^O = -RTln\ K_p$, do đó nếu nhân 2 vế của (XII.13) với (– RT) sẽ được :

$$\Delta G^0 = \Delta H_0 - \Delta a\ T\ lnT - \frac{1}{2}\Delta bT^2 - \frac{1}{6}\Delta cT^3 - \frac{1}{2}\Delta c'T^{-1} + IT \qquad (XII.15)$$

trong đó I = – RI' = – 8,314 I'

Để tính K_p hoặc ΔG^O ở T bất kì, trong trường hợp chung, cần biết :

1) Sự phụ thuộc C_p vào T đối với mọi chất trong phản ứng ;

2) Một giá trị của ΔH ở nhiệt độ T để xác định ΔH_0 theo (XII.11)

3) Một giá trị của K_p hoặc ΔG^O ở nhiệt độ T. Khi đó, thế $(K_p)_T$ vào (XII.14) hoặc thế $(\Delta G^O)_T$ vào (XII.15) sẽ tìm được hằng số tích phân I" hoặc I.

Sau khi đã xác định được ΔH_0 và các hằng số tích phân thì có khả năng tính được K_p hoặc ΔG^O ở mọi T bất kì.

§2. ĐỊNH LÍ NHIỆT CỦA NECXƠ. NGUYÊN LÍ THỨ BA CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

1. Mở đầu

Về mặt lịch sử, định lí nhiệt của Necxơ (Nernst) ra đời năm 1906 nhằm để giải quyết vấn đề ái lực hoá học. Như đã nói, độ đo ái lực hoá học của các chất trong tương tác hoá học không phải là hiệu ứng nhiệt của phản ứng như nguyên lí Bectơlô (1867) đã khẳng định sai lầm, mà là công của phản ứng, tức là bằng độ giảm của các thế nhiệt động, như Gipxơ (1876), Hemhon (1884) và Van Hôp (1885) đã chứng minh đúng đắn :

$$\mathcal{A}_p = -\Delta G \; ; \; \mathcal{A}_V = -\Delta F$$

Đối với ΔG, từ phương trình Gipxơ-Hemhon (V.25)

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

ta có :

$$d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2}dT$$

lấy tích phân :

$$\frac{\Delta G}{T} = -\int\frac{\Delta H}{T^2}\,dT + I$$

tức là :

$$\Delta G = -T\int\frac{\Delta H}{T^2}\,dT + IT \qquad \text{(XII.16)}$$

I là hằng số tích phân không xác định. Nguyên lí I và II không cho khả năng tính được I bằng lí thuyết.

Cũng vậy, đối với ΔF, từ phương trình Gipxơ-Hemhon :

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta F}{T}\right) = -\frac{\Delta U}{T^2}$$

sự tích phân cũng làm xuất hiện tích phân không xác định I'

$$\Delta F = -T\int\frac{\Delta U}{T^2}\,dT + I'T \qquad \text{(XII.17)}$$

Như vậy, không thể tìm được giá trị tuyệt đối của ái lực hoá học $\mathcal{A}_p$ hoặc $\mathcal{A}_V$. Khó khăn này chỉ được khắc phục nhờ định lí nhiệt của Necxơ.

Khó khăn tương tự cũng đã gặp phải khi xác định giá trị tuyệt đối của entrôpi. Theo nguyên lí II, entrôpi được định nghĩa bằng một phương trình vi phân :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

đối với mọi quá trình thuận nghịch trong hệ cân bằng. Ở p = const, $\delta Q = C_p dT$, do đó :

$$S_T = S_0 + \int_0^T\frac{C_p}{T}dT$$

Nguyên lí I và II cũng không cho khả năng tính được giá trị của hằng số S_0 và như thế không tính được giá trị tuyệt đối của entrôpi.

Sự tích phân phương trình đẳng áp hoặc đẳng tích của phản ứng để tính hằng số cân bằng K_p hay K_c ở các nhiệt độ khác nhau cũng làm xuất hiện hằng số tích phân bất định như ở hệ thức (XII.14) hoặc (XII.15) :

Để loại hằng số tích phân này thì phải biết ít nhất một giá trị của K_p (hay K_c) ở một nhiệt độ T nào đó. Nhưng việc đo K_p (hoặc K_c) là một công việc khó khăn, phức tạp hơn việc đo hiệu ứng nhiệt ΔH (hay ΔU) của phản ứng hoặc đo nhiệt dung của các chất rất nhiều.

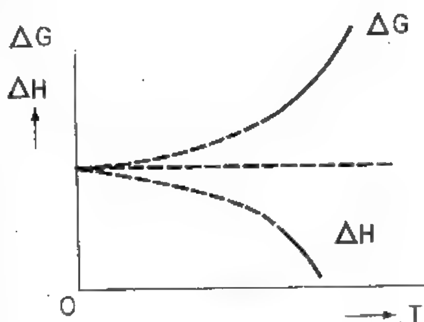
Sự phát triển mạnh mẽ của nền công nghiệp hoá học và ngành luyện kim hồi đầu thế kỉ 20 đòi hỏi phải có ngay nhiều số liệu về cân bằng ở các nhiệt độ khác nhau. Do đó, một yêu cầu cấp bách đặt ra lúc bấy giờ là làm sao có thể tính được cân bằng hoàn toàn chỉ dựa vào các đại lượng nhiệt (hiệu ứng nhiệt và nhiệt dung), tránh con đường đo đạc các hằng số cân bằng là con đường khó khăn vất vả và đòi hỏi rất nhiều thời gian.

Định lí nhiệt của Necxơ ra đời cũng là để đáp ứng yêu cầu này.

2. Dạng thứ nhất định lí Necxơ

Sự kiện thực nghiệm đã dẫn tới định lí nhiệt như sau.

Sự so sánh hiệu ứng nhiệt ΔH và thế đẳng áp ΔG của những phản ứng diễn ra trong các pha ngưng tụ ở những nhiệt độ khác nhau cho thấy ở vùng nhiệt độ thấp, gần độ không tuyệt đối, giá trị của ΔH và ΔG của cùng một phản ứng tiến lại gần nhau (hình XII-2).



Hình XII-2. Những đường cong ΔH = f(T) và ΔG = f(T) ở vùng nhiệt độ thấp (đường chấm chấm ứng với sự không có dữ kiện thực nghiệm)

Định lí nhiệt của Necxơ là một tiên đề thừa nhận rằng khi nhiệt độ hạ thấp hơn nữa, ΔG và ΔH của cùng một phản ứng tiếp tục lại gần nhau, sao cho ở 0K, các đường biểu diễn tiếp xúc nhau, có một tiếp tuyến chung song song với trục nhiệt độ (hình XII-2).

Ở dạng toán học, điều khẳng định đó có thể diễn tả như sau. Đối với các phản ứng (và các quá trình đẳng nhiệt nói chung) trong hệ ngưng tụ ở T = const gần 0K thì :

$$\Delta G = \Delta H \text{ ở } T \to 0 \qquad \text{(XII.18)}$$

và

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right) = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right) = 0 \qquad \text{(XII.19)}$$

tức là ΔG và ΔH không thay đổi theo T nữa (nếu những đường cong ΔG và ΔH có tiếp tuyến chung nhưng không song song với trục T thì ΔG và ΔH vẫn còn biến thiên theo T).

Những kết quả tương tự cũng thu được đối với hiệu ứng nhiệt ΔU và thế đẳng tích ΔF của phản ứng trong các hệ ngưng tụ ở gần 0K :

$$\Delta F = \Delta U \text{ ở } T \to 0 \qquad \text{(XII.20)}$$

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = 0 \qquad \text{(XII.21)}$$

Như vậy, dạng thứ nhất định lí nhiệt của Necxơ có thể công thức hoá gọn như sau : *Đối với những phản ứng hoá học (và các quá trình đẳng nhiệt nói chung) trong các hệ ngưng tụ ở T → 0, ΔG = ΔH, ΔF = ΔU và các đại lượng này không còn phụ thuộc vào nhiệt độ nữa.*

Chú ý rằng những đẳng thức ΔG = ΔH và ΔF = ΔU ở T → 0, có nghĩa là nguyên lí Bectolô chỉ đúng chính xác ở T →0, tại đây chỉ những phản ứng tỏa nhiệt mới có thể xảy ra.

3. Dạng thứ hai định lí Necxơ

Định lí Necxơ có thể biểu thị dưới dạng thứ hai, hoàn toàn tương đương với dạng thứ nhất. Vì $(\partial G/\partial T)_p = -S$ nên $(\partial \Delta G/\partial T)_p = -\Delta S$, cũng vậy từ $(\partial F/\partial T)_V = -S$, suy ra $(\partial \Delta F/\Delta T)_V = -\Delta S$; ngoài ra, theo định luật Kiêc Hốp $(\partial \Delta H/\partial T)_p = \Delta C_p$, $(\partial \Delta U/\partial T)_V = \Delta C_V$, do đó (XII.19) và (XII.21) trở thành :

$$\lim_{T\to 0} \Delta S = \lim_{T\to 0} \Delta C_p = 0 \qquad \text{(XII.22)}$$

$$\lim_{T\to 0} \Delta S = \lim_{T\to 0} \Delta C_V = 0 \qquad \text{(XII.23)}$$

nghĩa là, ở T → 0, các phản ứng (và các quá trình đẳng nhiệt nói chung), trong các hệ ngưng tụ giữa các chất rắn hay chất lỏng nguyên chất diễn ra không có biến thiên entrôpi và không có biến thiên nhiệt dung. Nói khác, ở T → 0 entrôpi và nhiệt dung của hệ ngưng tụ không thay đổi dưới bất kì tác dụng nào nữa.

4. Dạng thứ ba định lí Necxơ

Từ điều kiện $\Delta C_p = 0$ và $\Delta C_V = 0$ ở T → 0, Necxơ chuyển sang điều kiện :

$$\lim_{T \to 0} C_p = \lim_{T \to 0} C_V = 0 \qquad \text{(XII.24)}$$

nghĩa là cho rằng ở T → 0, không những ΔC_p hay ΔC_V của hệ ngưng tụ bằng không mà chính C_p và C_V của mỗi chất ngưng tụ nguyên chất (mỗi cá nhân hoá học) cũng bằng không.

Đây là một dạng mới của định lí nhiệt của Necxơ, không rút ra từ hai dạng trên, nhưng được thừa nhận như một tiên đề, dựa vào những dữ kiện thực nghiệm về sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ và vào lí thuyết lượng tử của nhiệt dung.

5. Tiên đề Plăng (Planck)

Năm 1912, Plăng đã phát triển định lí nhiệt của Necxơ thêm một bước bằng cách chuyển từ điều kiện của Necxơ ΔS = 0 ở T → 0 sang điều kiện :

$$\lim_{T \to 0} S = 0 \text{ hoặc } S_o = 0 \qquad \text{(XII.25)}$$

Như vậy, tiên đề Plăng là sự thừa nhận rằng *ở T → 0, không những ΔS của phản ứng (của hệ các chất ngưng tụ) bằng không, mà chính entrôpi S của mỗi chất ngưng tụ nguyên chất cũng bằng không.*

Tiên đề Plăng không rút ra từ định lí nhiệt của Necxơ mà là một bổ sung cho định lí Necxơ. Tuy nhiên, tiên đề Plăng và định lí Necxơ không phải là hoàn toàn độc lập nhau, vì từ tiên đề Plăng S = 0 ở T → 0 suy ra dạng thứ ba của định lí Necxơ C_p và $C_V \to 0$ ở T → 0. Thực vậy theo định nghĩa của nhiệt dung :

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \text{ và } C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

ta được, theo tiên đề Plăng :

$$\text{ở } V = \text{const}, dS = \frac{C_V dT}{T}, S = \int_0^T \frac{C_V dT}{T} \quad \text{(XII.26)}$$

$$\text{ở } p = \text{const}, dS = \frac{C_p dT}{T}, S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad \text{(XII.27)}$$

Từ (XII.26) và (XII.27) suy ra ở $T \to 0$, nếu C_V và C_p không $\to 0$ thì C_V/T và C_p/T và do đó entrôpi sẽ lớn vô hạn.

Như vậy tiên đề Plăng và định lí nhiệt của Necxơ là hai vấn đề có liên quan với nhau. Do đó khi nói về định lí nhiệt của Necxơ, người ta thường hiểu rộng ra là nó bao gồm cả tiên đề Plăng.

Ghi chú : Những điều nói về entrôpi trong tiên đề Plăng chỉ đúng chính xác đối với những chất hoá học nguyên chất, tức là từng cá nhân hoá học mà mạng tinh thể của chúng được xây dựng lí tưởng, nghĩa là trong mạng tinh thể, mọi nút đều được chiếm đều bởi các tiểu phân (phân tử, nguyên tử hay ion), các tiểu phân này phân bố và định hướng có quy luật đều đặn. Những tinh thể này gọi *là vật rắn lí tưởng hay hoàn chỉnh*. Những tinh thể thực không phải là tinh thể lí tưởng vì mạng tinh thể của chúng không được xây dựng một cách lí tưởng.

Trong mạng tinh thể thực một số nút không được chiếm bởi những tiểu phân của tinh thể, các tiểu phân có thể dịch chuyển ra khỏi vị trí cân bằng và định hướng không theo quy luật đều đặn v.v... Tiên đề Plăng không áp dụng cho những tinh thể không hoàn chỉnh đó. Tiên đề Plăng cũng không áp dụng cho những dung dịch rắn, những hỗn hợp, hợp kim, những dạng tinh thể giới ẩn (cân bằng giả), những trạng thái thủy tinh, những vật rắn vô định hình, một số hợp chất rắn ở nhiệt độ thấp như CO, NO v.v... Đối với những chất đó, S_o của chúng lớn hơn không, $S_o > 0$.

6. Nguyên lí thứ ba của nhiệt động lực học

Định lí nhiệt của Necxơ bao gồm cả tiên đề Plăng thường được coi là nguyên lí thứ ba của nhiệt động lực học vì nó không thể rút ra từ nguyên lí I và II mà biểu thị một định luật mới của tự nhiên.

Về tầm vóc, nó không có tính tổng quát như nguyên lí I và II. Khác với những nguyên lí này, nó không dẫn tới sự thiết lập những hàm nhiệt

động cơ bản nào như nội năng đối với nguyên lí I và entrôpi đối với nguyên lí II. Nó chỉ xác định giá trị giới hạn S_o của entrôpi ở $T \to 0$ theo (XII.25). Đồng thời nó cũng chỉ ra rằng ở gần 0K, các vật ngưng tụ có một loạt những thuộc tính đặc biệt, thí dụ như G, H, F, U, C_p, C_v v.v... không còn phụ thuộc vào nhiệt độ nữa.

Nguyên lí thứ ba của nhiệt động lực học cũng thường được gọi là *nguyên lí không thể đạt tới 0K*. Những thuộc tính đặc biệt của các vật ở gần 0K làm cho chúng ở vào trạng thái không thể nào đạt tới 0K. Thực vậy, trước khi tới T = 0K, nhiệt dung C_p cũng như C_V của các vật đã $\to 0$, do đó không thể nào lấy bớt được nhiệt để đạt được chính xác 0K.

Trong thực tế, chỉ có thể thực hiện được những nhiệt độ siêu thấp, cực kì gần 0K, nhưng không bao giờ đạt tới đúng 0K.

7. Sự suy biến của khí lí tưởng

Biểu thức đối với entrôpi của khí lí tưởng $S = S_o + R\ln V + C_V\ln T$ thu được từ phương trình trạng thái pV = RT không thỏa mãn tiên đề Plăng bởi vì ở $T \to 0$ nó không dẫn tới $S \to 0$ mà dẫn tới $S \to -\infty$. Điều này nói lên rằng ở những nhiệt độ thấp, gần 0K, khí lí tưởng không còn tuân theo phương trình Clapêron-Menđêlêep pV = RT mà xử sự một cách khác. Trạng thái đặc biệt của khí lí tưởng ở những nhiệt độ thấp gần 0K không tuân theo những định luật cổ điển gọi là *sự suy biến* (hay thoái hóa) của khí lí tưởng.

§3. ÁP DỤNG NGUYÊN LÍ THỨ BA ĐỂ TÍNH CÂN BẰNG HOÁ HỌC

I. PHƯƠNG PHÁP CÁC HẰNG SỐ HOÁ HỌC

Trước khi nói về phương pháp các hằng số hoá học, ta hãy xét sự áp dụng nguyên lí thứ ba để nghiên cứu phản ứng trong các hệ ngưng tụ.

1. Phản ứng trong các hệ ngưng tụ

Đối với nhiệt dung của chất ngưng tụ ở gần 0K, không thể dùng công thức nội suy dạng :

$$C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}$$

bởi vì ở $T \to 0$, công thức đó sẽ dẫn tới $C_p \to \infty$, mâu thuẫn với nguyên lí thứ ba. Chỉ có thể dùng công thức dạng :

$$C_p = a + bT + cT^2 + ...$$

Theo nguyên lí thứ ba, ở $T \to 0$, $C_p \to 0$, do đó $a = 0$. Vậy đối với chất ngưng tụ, ở gần 0K, C_p chỉ có thể có dạng :

$$C_p = bT + cT^2 + ... \qquad \text{(XII.28)}$$

Nếu ta chỉ giới hạn ở hai số hạng đầu của (XII.28) thì ΔC_p của phản ứng giữa các chất ngưng tụ ở gần 0K có dạng :

$$\Delta C_p = \Delta bT + \Delta cT^2$$

và công thức (XII.11) đối với ΔH của phản ứng sẽ chuyển thành :

$$\Delta H = \Delta H_0 + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3 \qquad \text{(XII.29)}$$

ở đây ΔH_o có ý nghĩa là hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở $T \to 0$.

Trong trường hợp chung, ΔG của phản ứng tính theo phương trình (XII.16) :

$$\Delta G = -T\int\frac{\Delta H}{T^2}dT + IT$$

Đối với phản ứng giữa các chất ngưng tụ ở gần 0K, ta đưa biểu thức (XII.29) của ΔH vào (XII.16) sẽ được :

$$\Delta G = \Delta H_0 - \frac{1}{2}\Delta bT^2 - \frac{1}{6}\Delta cT^3 + IT \qquad \text{(XII.30)}$$

Lấy đạo hàm hai vế theo T :

$$\frac{d\Delta G}{dT} = -\Delta bT - \frac{1}{2}\Delta cT^2 + I$$

Theo định lí Necxơ

$$\lim_{T \to 0}\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right) = 0$$

do đó hằng số tích phân $I = 0$. Như vậy là định lí Necxơ cho phép tính được bằng lí thuyết hằng số tích phân I trong phương trình (XII.16) đối với phản ứng giữa các chất ngưng tụ và khi đó (XII.16) trở thành :

$$\Delta G = -T\int\frac{\Delta H}{T^2}dT \qquad \text{(XII.31)}$$

Kết luận này rất quan trọng vì nó loại bỏ được tính bất định của phương trình đối với ΔG của phản ứng trong các hệ ngưng tụ và mở ra khả năng tính được cân bằng tương ứng ở những nhiệt độ khác nhau hoàn toàn chỉ dựa vào các đại lượng nhiệt. Thí dụ, có thể tính ΔG theo (XII.30) trong đó $I = 0$:

$$\Delta G = \Delta H_0 - \frac{1}{2}\Delta bT^2 - \frac{1}{6}\Delta cT^3 \qquad \text{(XII.32)}$$

Chú ý rằng (XII.31) đúng với bất kì T nào với điều kiện phản ứng phải diễn ra trong hệ ngưng tụ và khi chuyển từ nhiệt độ thấp, gần 0K lên những nhiệt độ T cao hơn, thì phải không có những biến đổi pha, tức là chất đang ở trạng thái ngưng tụ nào (rắn hay lỏng) thì phải giữ nguyên trạng thái ngưng tụ ấy ở T cao hơn.

2. Phản ứng khí và phản ứng dị thể. Phương pháp các hằng số hoá học

Nguyên lí thứ ba không áp dụng trực tiếp cho khí. Đối với phản ứng có chất khí tham gia thì :

$$\Delta G = -T\int\frac{\Delta H}{T^2}dT + IT \text{ với } I \neq 0$$

Tuy nhiên, dựa vào phản ứng trong các hệ ngưng tụ, Necxơ đã chứng minh được rằng đối với phản ứng có chất khí tham gia thì

$$I = -R\Delta j'$$

$\Delta j'$ là tổng hằng số hoá học của các chất khí cuối (sản phẩm của phản ứng) trừ đi tổng hằng số hoá học của các chất khí đầu. Như vậy :

$$\Delta G = -T\int\frac{\Delta H}{T^2}dT - RT\Delta j' \qquad \text{(XII.33)}$$

và thế đẳng áp chuẩn ΔG^o của phản ứng có chất khí tham gia sẽ có dạng :

$$\Delta G^o = -T\int\frac{\Delta H^o}{T^2}dT - RT\Delta j' \qquad \text{(XII.34)}$$

từ đó :

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^o}{RT} = \frac{1}{R}\int\frac{\Delta H^o}{T^2}dT + \Delta j' \qquad \text{(XII.35)}$$

Trong trường hợp chung, ΔH^o có dạng :

$$\Delta H^o = \Delta H^o_o + \int_0^T \Delta C_p dT$$

Để đơn giản sự tính, Necxơ đưa ra một loạt giả thiết sau đối với phản ứng có chất khí tham gia :

1) ΔC_p = const, từ đó $\Delta H^o = \Delta H_o^o + \Delta C_p T$ và (XII.35) trở thành :

$$ln\, K_p = -\frac{\Delta H_o^o}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} ln T + \Delta j' \qquad \text{(XII.36)}$$

hoặc :

$$lg\, K_p = -\frac{\Delta H_o^o}{19{,}15T} + \frac{\Delta C_p}{8{,}314} lg T + \Delta j \qquad \text{(XII.37)}$$

ở đây hằng số hoá học j = j'/2,303.

2) chấp nhận rằng $\Delta H_o^o \approx \Delta H_{298}^o$

3) cho rằng các chất khí đều có C_p bằng nhau và bằng C_p=14,63J/mol.K, do đó ΔC_p = 14,63 Δn, Δn là biến thiên của số mol khí do phản ứng gây ra.

$$\frac{\Delta C_p}{8{,}314} \approx \frac{14{,}63\Delta n}{8{,}314} \approx 1{,}76\, \Delta n$$

4) do có những giả thiết nhiều mặt như vậy, cho nên phải dùng các hằng số hoá học *quy ước* (kinh nghiệm) i thay cho các hằng số hoá học *đúng* j và các hằng số i được chọn sao cho kết quả tính phù hợp với thực nghiệm. Khi đó (XII.37) trở thành :

$$lg\, K_p = -\frac{\Delta H_{298}^o}{19{,}15T} + 1{,}76\, \Delta n\, lg\, T + \Delta i \qquad \text{(XII.38)}$$

Đây là công thức rất đơn giản trong số những công thức khác nhau mà Necxơ đã đưa ra để tính K_p ở các T khác nhau đối với những phản ứng có chất khí tham gia. Công thức này cho phép tính K_p và do đó ΔG^o hoàn toàn chỉ dựa vào các đại lượng nhiệt (ΔH_{298}^o) và các hằng số hoá học quy ước i, các hằng số này xác định từ sự đo nhiệt hoá hơi và nhiệt thăng hoa của các chất hoá học.

Công thức (XII.38) của Necxơ chỉ là một công thức gần đúng. Tuy nhiên nó cho phép tính K_p rất nhanh, do đó được dùng để đánh giá áng chừng K_p trong các phép tính

sơ bộ. Trong một số trường hợp, nó cũng cho những kết quả gần với thực nghiệm, đặc biệt khi $\Delta n = 0$. Khi đó (XII.38) trở thành :

$$lg\, K_p = -\frac{\Delta H^o_{298}}{19{,}15T} + \Delta i \qquad \text{(XII.39)}$$

Thí dụ, đối với phản ứng :



$$CO_2(k) + H_2(k) = CO(k) + H_2O\,(k)$$

$$i \qquad 3{,}2 \qquad 1{,}6 \qquad 3{,}5 \qquad 3{,}6$$

$$\Delta H^o_{298} = 42477{,}16J$$

Theo (XII.39) :

$$lg\, K_p = -\frac{42477{,}16}{19{,}15T} + (3{,}5 + 3{,}6 - 3{,}2 - 1{,}6)$$

$$lg\, K_p = -\frac{42477{,}16}{19{,}15T} + 2{,}3$$

Khi T = 1073 K (tức là 800^oC), $K_p = 1{,}7$, rất sát với giá trị thực nghiệm là 1,8.

Trong những trường hợp khác thì công thức Necxơ có thể dẫn đến những sai sót. Do đó phương pháp các hằng số hoá học không được phổ cập và công thức gần đúng (XII.38) hay (XII.39) chỉ nên dùng trong những phép tính sơ bộ.

II - PHƯƠNG PHÁP ENTRÔPI TUYỆT ĐỐI

Phương pháp thứ hai vận dụng nguyên lí III để tính cân bằng hoá học hoàn toàn chỉ dùng những đại lượng nhiệt là phương pháp dựa trên sự xác định giá trị tuyệt đối của entrôpi của tất cả các chất tham gia phản ứng. Phương pháp này hiện nay được dùng chủ yếu trong những tính toán chính xác cho mọi phản ứng bất kì, có hoặc không có chất khí tham gia.

1. Tính giá trị tuyệt đối của entrôpi

Tiên đề Plăng cho phép xác định được giá trị tuyệt đối entrôpi của các chất ở những nhiệt độ bất kì nếu biết sự phụ thuộc nhiệt dung của chúng vào nhiệt độ, kể cả ở những nhiệt độ rất thấp và biết hiệu ứng nhiệt cũng như nhiệt độ của tất cả các quá trình chuyển pha của chất nếu những quá trình này xảy ra trong khoảng nhiệt độ khảo sát (sau này ta chỉ gọi entrôpi tuyệt đối là entrôpi).

Giả thử một chất chỉ có một dạng tinh thể. Khi đó, phù hợp với phương trình :

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

entrôpi của chất đó ở trạng thái khí ở nhiệt độ T xác định như sau :

$$S_T = \int_0^{T_{nc}} \frac{C_{p,r}}{T} dT + \frac{L_{nc}}{T_{nc}} + \int_{T_{nc}}^{T_s} \frac{C_{p,l}}{T} dT + \frac{L_s}{T_s} + \int_{T_s}^{T} \frac{C_{p,k}}{T} dT \qquad \text{(XII.40)}$$

trong đó L_{nc} và T_{nc} là nhiệt và nhiệt độ nóng chảy của chất ở dạng tinh thể, L_s và T_s là nhiệt và nhiệt độ sôi của chất ở thể lỏng, $C_{p,r}$, $C_{p,l}$ và $C_{p,k}$ là nhiệt dung của chất ở thể rắn, lỏng và khí.

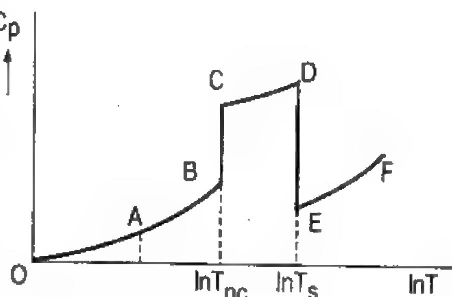
Việc đo chính xác nhiệt dung được tiến hành cho tới những nhiệt độ rất thấp, khoảng 10 hay 15K, hoặc ít nhất cũng phải tới 80K.

Những tích phân trong (XII.40) thường được xác định theo phương pháp đồ thị bằng cách xây dựng đường cong trong hệ toạ độ C_p-*ln* T (hình XII-3) hoặc trong hệ toạ độ $\frac{C_p}{T}$ – T.

Đường cong ABCDEF ứng với những giá trị thực nghiệm của C_p. Điểm A ứng với nhiệt độ thấp nhất mà tại đó có thể đo được chính xác C_p của chất khảo sát.

Đoạn đường cong OA ở gần 0K là phần không có số liệu thực nghiệm.

Nhiệt dung ở gần 0K có thể tìm được bằng cách ngoại suy theo phương trình lập phương của Đơbai (Debye) (xem Ch. XIII, §4). Theo phương trình này, ở gần 0K, nhiệt dung tỉ lệ với lũy thừa 3 của nhiệt độ T. Vì nhiệt dung của vật rắn giảm rất nhanh ở T < 10K nên phần này của đường cong không có ảnh hưởng gì nhiều đến độ chính xác của kết quả chung. Diện tích giới hạn bởi đường cong OABCDEF, trục *ln*T và tung độ ứng với nhiệt độ T khảo sát cho ta giá trị của các tích phân trong (XII.40).



Hình XII-3. Xác định entrôpi bằng tích phân đồ thị C_p - *ln*T

Phương pháp xác định entrôpi như vừa trình bày gọi là *phương pháp nhiệt hoá học* (dùng nhiệt lượng kế).

Sự xác định entrôpi tuyệt đối của một số chất còn có thể thực hiện bằng *phương pháp tĩnh thống kê* (xem Ch.XIII, phần C) dựa trên những dữ kiện về quang phổ và cấu tạo chất.

2. Tính hằng số cân bằng theo entrôpi tuyệt đối ở một nhiệt độ T

Bài toán này là đơn giản nhất. ΔG^o_T của phản ứng xác định theo phương trình :

$$\Delta G^o_T = \Delta H^o_T - T\Delta S^o_T$$

Khi T = 298K, ta có thể sử dụng sinh nhiệt chuẩn ΔH^o_{298} và entrôpi chuẩn S^o_{298} của các chất trong phản ứng, thường được cho trong các bảng đại lượng chuẩn, để tính hiệu ứng nhiệt chuẩn $(\Delta H^o_{298})_{pứ}$ và biến thiên entrôpi chuẩn $(\Delta S^o_{298})_{pứ}$ của phản ứng.

Đối với một phản ứng đã cho, ta có thể ghi các đại lượng chuẩn ΔH^o_{298} và S^o_{298} ở ngay dưới phương trình phản ứng và ứng với mỗi chất trong phản ứng. Thí dụ, đối với phản ứng hidro hoá etilen thành etan :



$$H_2(k) + C_2H_4\ (k) = C_2H_6\ (k)$$

	H_2	C_2H_4	C_2H_6
ΔH^o_{298} (J/mol)	0	52241,64	– 84586,48
S^o_{298} (J/mol.K)	130,46	219,24	229,27

Từ đó suy ra :

$(\Delta H^o_{298})_{pứ} = -84586,48 - 52241,64 = -136828,12$ J

$(\Delta S^o_{298})_{pứ} = 229,27 - (130,46 + 219,24) = -120,43$ J/mol.K

$(\Delta G^o_{298})_{pứ} = (\Delta H^o_{298})_{pứ} - 298,2\ (\Delta S^o_{298})_{pứ} =$

$= -136828,12 + 298,2.120,43 = -100915,89$ J

$(\Delta G^o_{298})_{pứ} = -100915,89 = -RT\,ln\,K_p = -8,314\,.\,298,2\ ln\,K_p$

từ đó suy ra :

$$K_p = 4,76\,.\,10^{17}$$

Giá trị rất lớn này của K_p cho thấy phản ứng thực tế là một chiều, từ trái sang phải và diễn ra cho đến hết.

Ghi chú : Các bảng chuẩn thường cũng cho trực tiếp thế đẳng áp chuẩn hình thành ΔG^o_{298} của các hợp chất (tương tự như sinh nhiệt chuẩn ΔH^o_{298} của chúng). Khi đó có thể tính thẳng ΔG^o_{298} của phản ứng. Thí dụ đối với phản ứng trên :



$$H_2(k) + C_2H_4(k) = C_2H_6(k)$$

ΔG^o_{298} (kJ/mol)	0	68,113	– 32, 854

Từ đó suy ra :

$$(\Delta G^o_{298})_{pứ} = (\Delta G^o_{298})_{C_2H_6} - (\Delta G^o_{298})_{C_2H_4}$$

$$= -32{,}854 - 68{,}113 = -100{,}967 \text{ kJ}$$

Kết quả này thực tế là phù hợp với kết quả trên thu được bằng cách tính $(\Delta G^o_{298})_{pứ} = (\Delta H^o_{298})_{pứ} - 298{,}2\,(\Delta S^o_{298})_{pứ} = -100915{,}89J$.

3. Tính hằng số cân bằng theo entrôpi tuyệt đối ở các T khác nhau

Khi đã tính được hằng số cân bằng hoặc ΔG^o của phản ứng theo entrôpi tuyệt đối ở một nhiệt độ thì có thể tính được hằng số cân bằng ở các nhiệt độ T khác.

Giả sử đã tính được ΔG^o_{298} của phản ứng theo entrôpi tuyệt đối ở T = 298,15K (25°C). Ta đưa giá trị này của ΔG^o_{298} vào (XII.15) sẽ xác định được giá trị của hằng số tích phân I như sau :

$$\Delta G^o_{298} = \Delta H_o - \Delta a\, 298{,}2\, ln\, 298{,}2 - \frac{1}{2}\Delta b.298{,}2^2 -$$

$$-\frac{1}{6}\Delta c.298{,}2^3 - \frac{1}{2}.\frac{\Delta c'}{298{,}2} + I.298{,}2$$

Sau khi đã xác định được I thì dựa vào (XII.15) có thể tính được ΔG^o_T ở nhiệt độ T bất kì. Cách làm này hoàn toàn chỉ dựa vào những đại lượng nhiệt, không phải dùng một giá trị đo đạc nào của hằng số cân bằng.

Nói chung, bài tính cân bằng ở các nhiệt độ khác nhau là khá vất vả. Bài tính này có thể được đơn giản đi rất nhiều nhờ dùng những bảng phụ đặc biệt do hai nhà bác học Liên Xô M.T.Temkin và L.A.Svacxman xây dựng năm 1948.

4. Phương pháp Temkin-Svacxman (1948)

Phương pháp Temkin-Svacxman là một phương pháp tính chính xác. Để sử dụng phương pháp này cần biết ΔH^o_{298} và ΔS^o_{298} của phản ứng và sự phụ thuộc nhiệt dung của các chất trong phản ứng vào nhiệt độ.

a) Ta có :

$$\Delta G^o_T = \Delta H^o_T - T\Delta S^o_T$$

$$\Delta H^o_T = \Delta H^o_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT \; ; \; \Delta S^o_T = \Delta S^o_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\Delta G^o_T = \Delta H^o_{298} - T\Delta S^o_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT - T\int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT \qquad \text{(XII.41)}$$

b) Có thể chứng minh rằng :

$$\int \Delta C_p dT - T\int \frac{\Delta C_p}{T} dT = -T\int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT \qquad \text{(XII.42)}$$

hoặc, cũng vậy :

$$\frac{1}{T}\int \Delta C_p dT - \int \frac{\Delta C_p}{T} dT = -\int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT \qquad \text{(XII.42a)}$$

Muốn vậy, ta dùng phương pháp tích phân từng phần :

$$\int u dv = uv - \int v du \text{ tức là } uv = \int u dv + \int v du$$

Đặt $u = \frac{1}{T}$, từ đó $du = -\frac{dT}{T^2}$

Đặt $v = \int \Delta C_p dT$, từ đó $dv = \Delta C_p dT$, vậy :

$$uv = \frac{1}{T}\int \Delta C_p dT = \int \frac{\Delta C_p}{T} dT - \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT$$

do đó : $\frac{1}{T}\int \Delta C_p dT - \int \frac{\Delta C_p}{T} dT = -\int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT$

Vậy (XII.41) trở thành :

$$\Delta G^o_T = \Delta H^o_{298} - T\Delta S^o_{298} - T\int_{298}^{T} \frac{dT}{T^2} \int_{298}^{T} \Delta C_p dT \qquad \text{(XII.43)}$$

hoặc, cũng thế :

$$\Delta G^o_T = \Delta H^o_{298} - T\Delta S^o_{298} - T\int_{298}^{T} \frac{\int_{298}^{T} \Delta C_p dT}{T^2} dT \qquad \text{(XII.43a)}$$

c) Có thể biểu thị ΔC_p của phản ứng dưới dạng một chuỗi lũy thừa của T :

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + ... + \Delta nT^n \qquad (XII.44)$$

Khi đó :

$$\int_{298}^{T} \Delta C_p dT = \int_{298}^{T} (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + ... + \Delta nT^n)dT =$$

$$= \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) + ...$$

$$... + \frac{\Delta n}{n+1}(T^{n+1} - 298^{n+1})$$

và :

$$-T\int_{298}^{T} \frac{\int_{298}^{T} \Delta C_p dT}{T^2} dT = -T\int_{298}^{T}\left[\Delta a\left(\frac{1}{T} - \frac{298}{T^2}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{\Delta b}{2}\left(1 - \frac{298^2}{T^2}\right) + \frac{\Delta c}{3}\left(T - \frac{298^3}{T^2}\right) + ... + \frac{\Delta n}{n+1}\left(T^{n+1} - \frac{298^{n+1}}{T^2}\right)\right]dT =$$

$$= -T\left[\Delta a\left(ln\frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1\right) + \frac{\Delta b}{2}\left(T - 2(298) + \frac{298^2}{T}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{\Delta c}{2.3}\left(T^2 - 3.(298)^2 + \frac{2.(298)^3}{T}\right) + ... + \frac{\Delta n}{n+1}\left(\frac{T^n}{n} - \frac{(n+1)}{n}298^n + \frac{298^{n+1}}{T}\right)\right]$$

(XII.45)

d) (XII.43a) trở thành *phương trình Temkin-Svacxman* như sau :

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o - T(\Delta aM_o + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + ... + \Delta nM_n) \qquad (XII.46)$$

trong đó :

$$M_o = ln\frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \qquad (XII.47)$$

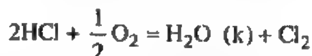
$$M_1 = \frac{T}{2} - 298 + \frac{298^2}{2T} \qquad (XII.48)$$

. . . .

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n} \qquad (XII.49)$$

Công thức (XII.49) đúng cho n = 1,2,3,... kể cả khi n = –2, nhưng không áp dụng cho n = 0 ; đối với trường hợp này (n = 0) phải dùng công thức (XII.47). Chú ý rằng trong các công thức trên, chỉ ghi 298 cho đơn giản, nhưng khi tính cụ thể thì thay 298 bằng 298,2.

2) Việc trình bày phương pháp Temkin-Svacxman có vẻ phức tạp. Tuy nhiên việc sử dụng phương pháp đó lại rất đơn giản. Ta chỉ việc tính ΔG_T của phản ứng dựa vào (XII.46) trong đó các hệ số M_o, M_1,...M_n là những hàm chỉ của T, các hệ số này đã được tính sẵn ở các T khác nhau và đã được lập thành bảng (xem bảng XII.1). Thí dụ, đối với phản ứng :



$$2HCl + \frac{1}{2}O_2 = H_2O\ (k) + Cl_2$$

$$\Delta H^o_{298} = -57391{,}4\ J\ ;\ \Delta S^o_{298} = -63{,}954$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}$$

$$\Delta a = -2{,}26\ ;\ \Delta b = 1{,}52.10^{-3}\ ;\ \Delta c' = 0{,}94.10^{5}$$

Giả thử cần xác định ΔG^0 của phản ứng ở T = 1000K. Ứng với Δa, Δb và Δc' có các hệ số M_o, M_1 và M_{-2}. Tra bảng XII-1 ở T=1000K, ta được :

$$M_0 = 0{,}5088, \qquad M_1 = 0{,}2463.10^{3}, \qquad M_{-2} = 0{,}2783.10^{-5}$$

Thế những đại lượng đó vào (XII.46) :

$$\Delta G^o_{1000} = -57391{,}4 + 1000.\ 63{,}954 - 1000[-2{,}26\ .\ 0{,}5088 + 1{,}52\ .\ 10^{-3}\ .\ 0{,}2463\ .\ 10^{3} + 0{,}94\ .\ 10^{5}\ .\ 0{,}2783\ .\ 10^{-5}\ ] = 7076{,}5J$$

Bảng XII-1.

Các hệ số trong phương trình Temkin-Svacxman (XII.46)

T,K	M_o	$M_1.10^{-3}$	$M_2.10^{-6}$	$M_{-2}.10^{5}$
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,149	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176

5. Những phương pháp tính gần đúng

Phương trình để tính chính xác ΔG_T^o của phản ứng chỉ dựa vào những dữ kiện nhiệt là phương trình (XII.43) :

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o - T\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{298}^{T}\Delta C_p dT$$

Khi có đủ dữ kiện cần thiết về sự phụ thuộc nhiệt dung của các chất vào nhiệt độ thì sự tính chính xác ΔG_T^o có thể tiến hành như đã làm trong phương pháp Temkin-Svacxman trình bày ở trên.

a) Nhưng khi không có đủ dữ kiện thực nghiệm cần thiết, đặc biệt ở nhiệt độ cao, thì có thể *chấp nhận gần đúng* $\Delta C_p \approx const$. Khi đó :

$$\int_{298}^{T}\Delta C_p dT = \Delta C_p (T - 298)$$

$$\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{298}^{T}\Delta C_p dT = \int_{298}^{T}\frac{\Delta C_p(T-298)}{T^2}dT =$$

$$= \Delta C_p\left[\int_{298}^{T}\frac{dT}{T} - 298\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\right] = \Delta C_p\left[\ln\frac{T}{298} - \left|298\left(-\frac{1}{T}\right)\right|_{298}^{T}\right]$$

$$= \Delta C_p\left(ln\frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1\right) = M_o\Delta C_p$$

ở đây :

$$M_o = ln\frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$$

là hệ số trong phương trình Temkin – Svacxman (XII.46) đã lập thành bảng (thí dụ bảng XII – 1).

Đối với $T \le 1600K$, M_o có thể tính gần đúng theo :

$$(M_0)_T \leq 1600 \approx 0{,}0007T - 0{,}20$$

Phương trình (XII.43) trở thành :

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o - M_0 \Delta C_p T \qquad \text{(XII.50)}$$

b) Thường có thể chấp nhận $\Delta C_p = \Delta C_{p,298} = const$. Khi đó (XII.50) có dạng :

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o - M_0 \Delta C_{p,298} T \qquad \text{(XII.50a)}$$

c) Khi nhiệt dung của một số chất trong phản ứng hoàn toàn không được biết thì phải dùng một công thức kém chính xác hơn nữa bằng cách chấp nhận $\Delta C_p = 0$. Khi đó từ (XII.50) suy ra :

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o \qquad \text{(XII.51)}$$

CHƯƠNG XIII

NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC THỐNG KÊ

A- CƠ SỞ PHƯƠNG PHÁP THỐNG KÊ

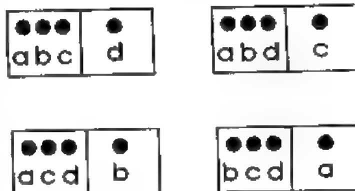
Sự kết hợp *vật lí thống kê* (cũng gọi là *cơ học thống kê*) với một số phần của nhiệt động lực học cổ điển dẫn tới sự thiết lập môn *nhiệt động lực học thống kê*, được phát triển ở phần tư thứ hai của thế kỷ 20. Nhiệt động lực học thống kê sử dụng những phương pháp của vật lí thống kê cho khả năng tính được những giá trị bằng số của các hàm nhiệt động và đặc biệt của hằng số cân bằng thông qua những dữ kiện về quang phổ phân tử và về cấu tạo chất, đó là điều mà nhiệt động lực học cổ điển không làm được.

§1. XÁC SUẤT NHIỆT ĐỘNG VÀ ENTRÔPI

1. Xác suất nhiệt động

Đối với cùng một hệ vĩ mô, mỗi trạng thái nhiệt động (tức là mỗi trạng thái vĩ mô) có thể thực hiện bằng nhiều vi trạng thái khác nhau, nghĩa là bằng nhiều cách phân bố khác nhau giữa các phân tử của hệ.

Xét hệ 4 phân tử a,b,c,d chuyển động hỗn loạn trong một bình mà ta tưởng tượng chia làm hai phần bằng nhau. Dĩ nhiên, ở mỗi nửa bình chỉ có thể có những cách phân bố "vĩ mô" ứng với 4- 0, 3-1, và 2-2; ở mỗi cách đó, con số thứ nhất chỉ số phân tử ở nửa bình khảo sát, con số thứ hai chỉ số phân tử ở nửa bình kia. Trạng thái "vĩ mô" 4- 0 ứng với một vi trạng thái duy nhất là cả 4 phân tử đều tập trung ở một nửa bình (abcd). Trạng thái "vĩ mô" 3-1 ứng với 4 vi



Hình XIII–1. Bốn cách phân bố vi mô với cùng một trạng thái "vĩ mô" 4–1.

trạng thái có thể có ở một nửa bình là abc, abd, acd và bcd (hình XIII-1). Còn trạng thái "vĩ mô" 2-2 ứng với 6 vi trạng thái ab, ac, ad, bc, bd, cd. Chú ý rằng sự hoán vị 2 phân tử thuộc 2 nửa bình khác nhau dẫn tới một vi trạng thái mới, nhưng sự hoán vị 2 phân tử ở cùng một phần bình không dẫn tới vi trạng thái mới.

Nếu quan sát một thời gian đủ lâu thì có thể thấy rằng mỗi một trong các vi trạng thái đó được gặp trung bình với một số lần như nhau bởi vì chuyển động của phân tử là hoàn toàn hỗn loạn. Do đó *tất cả các vi trạng thái đều có xác suất như nhau*, tức là vi trạng thái nào cũng có khả năng như vi trạng thái nào. Đó là tiên đề quan trọng làm cơ sở cho vật lí thống kê.

Bởi vì mọi vi trạng thái đều có xác suất như nhau nên trạng thái "vĩ mô" thứ ba (2-2) được gặp 6 lần nhiều hơn trạng thái "vĩ mô" thứ nhất (4-0) và trạng thái "vĩ mô" thứ hai (3-1) được gặp 4 lần nhiều hơn trạng thái "vĩ mô" thứ nhất.

Số vi trạng thái khác nhau ứng với cùng một trạng thái vĩ mô của hệ gọi là xác suất nhiệt động W của trạng thái vĩ mô đã cho.

Trong thí dụ trên, xác suất nhiệt động của những trạng thái "vĩ mô" 2-2, 3-1 và 4-0 là 6,4 và 1. *Xác suất nhiệt động* là một số nguyên dương ≥ 1, khác với *xác suất toán học*, xác suất này là tỉ số dương giữa số trường hợp chờ đợi và tổng số trường hợp có thể xảy ra. Xác suất toán học có giá trị trong giới hạn từ 0 đến 1. Như thế 1 là trị lớn nhất của xác suất toán học (hiện tượng hoàn toàn chắc chắn) trong khi đó, đối với xác suất nhiệt động thì 1 lại là trị bé nhất.

Đối với những hệ có nhiều phân tử thì xác xuất nhiệt động là những số nguyên rất lớn. Trong thí dụ trên, ta đã chọn hệ có 4 phân tử để sự trình bày được đơn giản, nhưng thực ra hệ 4 phân tử không phải là hệ vĩ mô, do đó khi nói về trạng thái "vĩ mô" của hệ đó, ta đã ghi "vĩ mô" trong ngoặc kép. Còn hệ vĩ mô thực phải chứa hàng triệu triệu phân tử.

Nói chung, nếu hệ vĩ mô có N phân tử phân bố thành N_1 phân tử ở phần thể tích thứ nhất, N_2 phần tử ở phần thể tích thứ hai,..., N_n phân tử ở phần thể tích thứ n, các phần thể tích đều bằng nhau thì dựa vào đại số

tổ hợp, có thể chứng minh rằng xác suất nhiệt động W của trạng thái vĩ mô đã cho tính theo công thức :

$$W = \frac{N!}{N_1!\,N_2!\ldots N_i!\ldots} \qquad \text{(XIII.1)}$$

Đặc biệt, nếu hệ chia làm hai nửa, nửa thứ nhất chứa N_1 phân tử, nửa thứ hai chứa $N_2 = N - N_1$ phân tử thì xác suất nhiệt động W của trạng thái vĩ mô sẽ bằng :

$$W = \frac{N!}{N_1!\,(N - N_1)!} \qquad \text{(XIII.2)}$$

Nhờ công thức này có thể thấy những "xác suất nhiệt động" tương ứng với những trạng thái "vĩ mô" 2-2, 3-1 và 4-0 trong thí dụ trên bằng 6, 4 và 1.

Sự phân bố không đồng đều nhất (có trật tự nhất) có xác suất bé nhất. Khi đó tất cả N phân tử tập trung ở cả vào một phần thể tích, thí dụ ở vào phần thứ nhất, do đó $N_1 = N$, $N_2 = N_3 = \ldots = 0$ và :

$$W = \frac{N!}{N!0!0!\ldots} = \frac{N!}{N!} = 1 \text{ (vì } 0! = 1)$$

Sự phân bố đồng đều nhất (hỗn loạn nhất) có xác suất lớn nhất. Khi đó mỗi phần thể tích chứa một số phân tử bằng nhau. Nếu số phần thể tích là n thì mỗi phần chứa N/n phân tử, tức là $N_1 = N_2 = \ldots = N_n = N/n$ và (XIII-1) trở thành :

$$W = \frac{N!}{\left(\frac{N}{n}!\right)^n} \qquad \text{(XIII.3)}$$

Biểu thức này là cực đại của (XIII.1) đối với N đã cho.

Đối với 4 phân tử, sự phân bố đồng đều nhất (trạng thái "vĩ mô" 2-2) có xác suất gấp 6 lần sự phân bố không đồng đều nhất (trạng thái "vĩ mô" 4–0).

Khi có 12 phân tử, 2 trường hợp giới hạn đó lại càng khác nhau mạnh về xác suất : sự phân bố đồng đều nhất (hỗn loạn nhất) có xác suất gấp 924 lần sự phân bố không đồng đều nhất (có trật tự nhất).*

Đối với 20 phân tử, tỉ số xác suất đó bằng 184756:1 và nó tăng rất nhanh khi số phân tử tăng. Đối với hệ vĩ mô có hàng triệu triệu phân tử thì tỉ số đó cực kì lớn. Do đó, đối với 1mol khí lí tưởng cô lập với mọi tác dụng bên ngoài, có thể xem như hoàn toàn chắc chắn rằng khí sẽ chiếm đều toàn bộ thể tích, không thể nào có sự tập trung tất cả các phân tử khí vào một phần thể tích bất kì nào đó. Những sự khác nhau rất nhỏ về tỉ khối giữa những phần rất nhỏ của thể tích chỉ có thể phát hiện bằng những phương pháp rất đặc biệt. Những sự sai lệch đó, gọi là *thăng giáng*, sẽ càng nhỏ nếu số phân tử càng lớn.

Ngoài bài tính về sự phân bố theo thể tích, bài tính về sự phân bố phân tử theo năng lượng hay theo tốc độ (hoặc xung lượng) còn có tầm quan trọng lớn hơn. Số vi trạng thái W, bằng xác suất nhiệt động của trạng thái vĩ mô đã cho, vẫn xác định bằng công thức (XIII.1). Đối với sự phân bố có xác suất lớn nhất, nó dẫn tới định luật phân bố theo năng lượng của Bonxman (sẽ xét dưới đây) và định luật phân bố theo tốc độ của Măcxoen.

Cần chú ý rằng sự phân bố có xác suất lớn nhất theo tốc độ hoặc theo năng lượng hoàn toàn không ứng với một số phân tử bằng nhau trong mỗi phần tốc độ hoặc năng lượng, như điều xảy ra đối với sự phân bố theo những phần thể tích.

Ở dạng chung hơn và chặt chẽ hơn, những bài tính đó được giải trong vật lí thống kê dựa vào khái niệm *không gian pha* do Gipxơ đề ra, thuật ngữ "pha" được dùng ở đây đồng nghĩa với trạng thái.

2. Entrôpi và xác suất nhiệt động

Các trạng thái tự nhiên đều diễn ra theo chiều từ trạng thái có ít xác suất sang trạng thái có nhiều xác suất hơn, đồng thời cũng những hiện tượng đó trong hệ cô lập chỉ có thể tự diễn ra theo chiều tăng của entrôpi. Như vậy, trong những quá trình đó, cả hai đại lượng S và W đều tăng, chúng đạt được giá trị cực đại khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng. Vậy giữa S và W phải có một mối quan hệ định lượng nào đó. Có thể viết S là một hàm của W :

$$S = f(W)$$

Vì entrôpi S là một thuộc tính khuếch độ, có cộng tính cho nên entrôpi của một hệ họp bởi 2 hệ khác nhau, độc lập, có entrôpi S_1 và S_2 và có xác suất nhiệt động W_1, W_2 sẽ là :

$$S = S_1 + S_2$$

$$f(W) = f(W_1) + f(W_2)$$

Theo lí thuyết xác suất, xác suất của hệ phức tạp bằng tích xác suất của các hệ đơn giản đã cấu tạo ra nó :

$$W = W_1 W_2$$

do đó :

$$S = f(W_1W_2) = f(W_1) + f(W_2)$$

Từ đó suy ra rằng hàm entrôpi S phải là một hàm logarit bởi vì trong toán học, hàm logarit là hàm duy nhất có đặc tính : logarit của một tích bằng tổng logarit của từng số hạng. Do đó có thể đặt :

$$S = k\,ln W \qquad \text{(XIII.4)}$$

Có thể chứng minh rằng hệ số tỉ lệ k là *hằng số Bonxman*, $k = R/N_A$.R là hằng số khí, N_A là số Avôgadrô. Công thức (XIII.4) gọi là *công thức Bonxman*. Đó là một trong những phương trình cơ bản của nhiệt động lực học thống kê.

§ 2. ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ BONXMAN

1. Thống kê cổ điển (Măcxoen-Bonxman)

a) *Định luật phân bố Bonxman dạng đơn giản*

Giả thử một *thể tích cô lập* chứa N phân tử khí lí tưởng đồng nhất, trong đó N_o phân tử có năng lượng ε_o, N_1 phân tử có năng lượng ε_1,... N_i phân tử có năng lượng ε_i,... Giả thiết năng lượng của những phân tử riêng rẽ chỉ có thể nhận những *giá trị gián đoạn* (rời rạc). Phải tìm sự phân bố phân tử theo năng lượng sao cho phân bố đó có xác suất lớn nhất.

Mỗi phân bố là một trạng thái vĩ mô có xác suất nhiệt động W xác định bởi (XIII.1) :

$$W = \frac{N!}{N_o!\,N_1!...\,N_i!...}$$

(chú ý ở đây sự đánh số thứ tự bắt đầu từ N_o). Đối với N rất lớn, có thể dùng *công thức gần đúng Stialinh* (Stirling) :

$$ln N! = N ln\, N - N \qquad \text{(XIII.5)}$$

Từ đó :

$$lnW = lnN! - \Sigma lnN_i! = NlnN - N - (\Sigma N_i lnN_i - \Sigma N_i) =$$

$$= NlnN - \Sigma N_i lnN_i \text{ bởi vì } \Sigma N_i = N$$

$$S = klnW = kNlnN - k\Sigma N_i lnN_i$$

Phải tìm N_o, N_1,... sao cho S là cực đại trong điều kiện N = const và U = const (vì hệ được giả thiết là cô lập). Muốn vậy phải giải đồng thời hệ 3 phương trình :

$$\begin{cases} dS = 0 \\ N = \Sigma N_i = \text{const} \\ U = \Sigma N_i \varepsilon_i = \text{const} \end{cases}$$

Sự giải không khó nhưng dài, ta bỏ qua.

Kết quả như sau :

$$N_i = \frac{N}{Q} e^{-\varepsilon_i / kT} \quad \text{(XIII.6)}$$

$$S = kNlnQ + \frac{U}{T} \quad \text{(XIII.7)}$$

trong đó N_i là số phân tử có năng lượng ε_i ; $k = R/N_A$ là hằng số Bonxman ; T là nhiệt độ tuyệt đối, còn Q, gọi là *tổng trạng thái* (hay *tổng thống kê),* có dạng :

$$Q = \Sigma e^{-\varepsilon_i / kT} \quad \text{(XIII.8)}$$

tổng Σ được lấy từ i = 0 đến i = ∞.

(XIII.6) là biểu thức của một trong những định luật quan trọng của vật lí thống kê, định luật Bonxman (thiết lập năm 1877) về sự phân bố có xác suất lớn nhất phân tử theo năng lượng. Theo định luật này, trong hệ cân bằng, số phân tử có năng lượng ε_i tỉ lệ với thừa số $e^{-\varepsilon_i / kT}$, gọi là *thừa số Bonxman.*

b) Định luật phân bố Bonxman dạng tổng quát

Một số trạng thái của phân tử có thể có năng lượng ε_i rất gần nhau tới mức trong thực tế không thể phân biệt được những năng lượng này và

phải chấp nhận là chúng trùng nhau. Những trạng thái đó họp thành nhóm. Số vi trạng thái trong nhóm gọi là *trọng lượng thống kê g_i* hay *độ suy biến* của mức năng lượng ε_i.

Trong trường hợp này, để tính xác suất nhiệt động W, tức là số vi trạng thái ứng với cùng một trạng thái vĩ mô, thay cho (XIII.1) phải dùng công thức :

$$W = N! \frac{g_o^{N_o} g_1^{N_1} \ldots g_i^{N_i} \ldots}{N_o! N_1! \ldots N_i! \ldots} \qquad \text{(XIII.9)}$$

Khi đó, sự phân bố có xác suất lớn nhất phân tử theo năng lượng ứng với điều kiện :

$$N_i = \frac{N}{Q} g_i e^{-\varepsilon_i / kT} \qquad \text{(XIII.10)}$$

trong đó tổng trạng thái Q có dạng :

$$Q = \sum g_i e^{-\varepsilon_i / kT} \qquad \text{(XIII.11)}$$

(XIII.10) là biểu thức của định luật phân bố Bonxman dạng tổng quát.

2. Thống kê cổ điển và thống kê lượng tử

Ta gọi chung các phân tử, nguyên tử, ion, hạt nhân nguyên tử, electron, proton, notron, photon v.v... là *tiểu phân* hay *hạt*.

Các thống kê khác nhau về cách tính số vi trạng thái. Trong thống kê cổ điển (Măcxoen-Bonxman), các hạt dù đồng nhất (giống nhau) vẫn được xem là có cá tính, nghĩa là phân biệt được. Trong thống kê lượng tử, các hạt đồng nhất được xem là không có cá tính tức là không thể phân biệt được.

Thống kê lượng tử Bôzơ (Bose) - Anhstanh (Einstein) áp dụng cho những hạt có spin bằng 0 hoặc bằng số nguyên 1,2,... thí dụ photon. Trong thống kê này cũng như trong thống kê cổ điển, số hạt ở mỗi vi trạng thái không hạn chế, tức là bao nhiêu cũng được.

Thống kê lượng tử Fecmi (Fermi) - Dirăc (Dirac) áp dụng cho những hạt có spin là nửa số nguyên, $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ ... như electron, proton, notron v.v...., nói chung mọi hạt tuân theo nguyên lí loại trừ Paoli. Trong thống kê Fecmi - Dirăc, mỗi vi trạng thái chỉ có thể có nhiều nhất là một hạt.

Thí dụ xét các cách phân bố khác nhau 2 hạt đồng nhất (N = 2) giữa hai trạng thái lượng tử khác nhau nhưng có cùng mức năng lượng, mức này như vậy có trọng lượng thống kê g = 2 (mỗi trạng thái lượng tử hình dung bằng 1ô).

M.B. 4 cách

B.A. 3 cách

F.Đ. 1 cách

Trong trường hợp chung, số cách khác nhau phân bố N hạt đồng nhất của hệ thành N_o hạt vào g_o trạng thái lượng tử khác nhau của mức ε_o, N_1 hạt vào g_1 trạng thái lượng tử khác nhau của mức ε_1,...,v.v.. bằng xác suất nhiệt động W tính theo công thức :

thống kê Măcxoen-Bonxman $W = N! \dfrac{g_o^{N_o}\, g_1^{N_1} \ldots g_i^{N_i} \ldots}{N_o!N_1!\ldots N_i!\ldots}$ (XIII.9)

M.B

thống kê Bôzơ-Anhstanh $W = \prod\limits_i \dfrac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}$ (XIII.12)

B.A

thống kê Fecmi-Đirăc $W = \prod\limits_i \dfrac{g_i!}{(g_i - N_i)!\,N_i!}$ (XIII.13)

F.Đ

Khi các mức năng lượng đều gián đoạn và :

$$N = \Sigma N_i = \text{const}$$

$$U = \Sigma N_i \varepsilon_i = \text{const}$$

thì đối với 3 thống kê MB, BA và FĐ, phân bố có xác suất lớn nhất các hạt theo năng lượng được biểu thị bằng một công thức chung có dạng :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\lambda} e^{\varepsilon_i/kT} + \alpha} \quad \text{(XIII.14)}$$

e^{λ} là một hằng số tuỳ thuộc vào bản chất của hạt, $\alpha = 0$ đối với thống kê MB, $\alpha = -1$ đối với thống kê BA và $\alpha = +1$ đối với thống kê F.Đ.

Trừ những electron tự do (khí electron) trong kim loại, các khí (suy biến) ở gần 0K và khí photon, còn nói chung đối với các hệ khác $e^{\lambda}.e^{\varepsilon_i/kT} \gg 1$. Khi đó có thể bỏ qua α ở mẫu số (XIII.14) và hai thống kê lượng tử đều dẫn tới cùng một kết quả như thống kê cổ điển Măcxoen-Bonxman :

$$N_i = e^{-\lambda} g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

Vì $e^{-\lambda}$ = const nên $N = \Sigma N_i = e^{-\lambda} \Sigma g_i e^{-\varepsilon_i/kT} = e^{-\lambda} Q$

$Q = \sum g_i e^{-\varepsilon/kT}$ là tổng trạng thái và $e^{-\lambda} = N/Q$. Vậy :

$$N_i = \frac{N}{Q} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \qquad \text{(XIII.15)}$$

Như vậy, trong hầu hết các trường hợp, cả ba thống kê đều có cùng định luật phân bố các hạt theo năng lượng, tức là định luật phân bố Bonxman (XIII.15), công thức này đồng nhất với (XIII.10). Nhưng các thống kê đó khác nhau về cách tính xác suất nhiệt động W và do đó về cách tính entrôpi $S = k\ln W$ của hệ.

Đối với thống kê cổ điển, $S = kN\ln Q + \frac{U}{T}$ (XIII.7)

Đối với các thống kê lượng tử, $S = kN\ln\frac{Q}{N} + \frac{U}{T} + kN$ (XIII.16)

B- THUYẾT CỔ ĐIỂN VÀ THUYẾT LƯỢNG TỬ VỀ NHIỆT DUNG CỦA CHẤT KHÍ VÀ CHẤT RẮN

Trước khi trình bày phương pháp thống kê tính các hàm nhiệt động, ta điểm qua những kết quả của thuyết động học phân tử (là tiền thân của vật lí thống kê) và của thuyết lượng tử cũ (không phải là cơ học lượng tử) về nhiệt dung của khí lí tưởng và của chất rắn.

§3. NHIỆT DUNG CỦA KHÍ LÍ TƯỞNG

1. Nguyên lí phân bố đều năng lượng

Nhiệt dung C_V của khí lí tưởng có dạng :

$$C_V = C_t + C_q + C_d$$

C_t, C_q, C_d là những hợp phần của nhiệt dung ứng với chuyển động tịnh tiến (t), quay (q) và dao động (d) của phân tử (ta bỏ không xét các dạng chuyển động khác như chuyển động của electron trong phân tử).

Để xác định phần nhiệt dung ứng với từng dạng chuyển động, thuyết động học phân tử dựa vào *nguyên lí phân bố đều năng lượng*. Theo nguyên lí này, phần nội năng ứng với mỗi bậc tự do của chuyển động bằng $\frac{1}{2}RT$ đối với 1 mol khí lí tưởng. Thực nghiệm chỉ xác nhận kết quả này đối với chuyển động tịnh tiến và quay.

Như được biết, mọi chuyển động đều có thể phân tích gần đúng thành những số hạng chuyển động độc lập, số của chúng gọi là *số bậc tự do* của chuyển động khảo sát. Nó trùng với số tọa độ cần thiết để xác định đơn trị vị trí của hệ ở mọi thời điểm bất kì.

Thí dụ, chuyển động tịnh tiến của 1 phân tử trong không gian có 3 bậc tự do (những số hạng theo 3 trục toạ độ vuông góc nhau đôi một), do đó phần nội năng tương ứng bằng $U_t = \frac{3}{2}RT$. Phân tử 1 nguyên tử (như các khí trơ và hơi của đa số kim loại) chỉ có chuyển động tịnh tiến (không kể chuyển động electron), do đó C_V mol của nó bằng :

$$C_V = C_t = \frac{dU}{dT}t = \frac{3}{2}R$$

Phân tử nhiều nguyên tử thẳng (trong đó có phân tử 2 nguyên tử), ngoài 3 bậc tự do chuyển động tịnh tiến còn có 2 bậc tự do quay xung quanh 2 trục vuông góc nhau và vuông góc với trục phân tử và có cả chuyển động dao động, do đó nội năng của nó có dạng :

$$U = U_t + U_q + U_d = \frac{5}{2}RT + U_d$$

và nhiệt dung C_V mol của nó bằng :

$$C_V = \frac{dU}{dT} = C_t + C_q + C_d = \frac{5}{2}R + C_d$$

Đối với phân tử nhiều nguyên tử không thẳng, ngoài 3 bậc tự do tịnh tiến và những bậc tự do dao động, còn có 3 bậc tự do quay xung quanh 3 trục vuông góc nhau, do đó :

$$U = 3RT + C_d \ ; \qquad C_V = 3R + C_d$$

Phần nhiệt dung C_d của khí gắn liền với chuyển động dao động của các nguyên tử trong phân tử không tuân theo nguyên lí phân bố đều năng lượng.

2. Thuyết nhiệt dung của Anhstanh

Anhstanh (1907) là người đầu tiên đã tính được bằng lí thuyết phần nhiệt dung C_d trên cơ sở những quan điểm của thuyết lượng tử cũ (tức là thuyết lượng tử của Plăng (1900), được phát triển trong những công trình của Anhstanh). Theo Anhstanh :

$$\left.\begin{aligned} C_d &= \sum_m C_E(\theta/T) \;;\; \theta = \frac{h\nu}{k} \\ C_E(\theta/T) &= R\frac{\left(\dfrac{\theta}{T}\right)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T}-1)^2} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XIII.17)}$$

trong đó C_E (θ/T) là *hàm Anhstanh* đối với 1 bậc tự do dao động ; $\theta = h\nu/k$ gọi là *nhiệt độ đặc trưng* ; ν là tần số dao động ứng với bậc tự do dao động đã cho ; h là hằng số Plăng, k là hằng số Bonxman ; m là số bậc tự do dao động của phân tử. Đối với phân tử n nguyên tử, tất cả có 3n bậc tự do chuyển động, nếu đem trừ đi số bậc tự do tịnh tiến và quay sẽ tìm được số bậc tự do dao động. Vậy đối với phân tử n nguyên tử không thẳng : $m = 3n - 6$ và đối với phân tử n nguyên tử thẳng, $m = 3n - 5$. Đặc biệt phân tử 2 nguyên tử chỉ có 1 bậc tự do dao động, $m = 3 . 2 - 5 = 1$.

Việc dùng hàm Anhstanh $C_E(\theta/T)$ không có gì khó khăn đặc biệt vì các giá trị của hàm đó theo T/θ hoặc theo θ/T đã được tính sẵn thành bảng.

Mỗi bậc tự do dao động trong phân tử ứng với một tần số ν xác định và một nhiệt độ đặc trưng xác định. Tần số ν xác định từ những dữ kiện quang phổ. Khi phân tử có cấu tạo đối xứng thì hai hoặc nhiều tần số có thể trùng nhau. Những dao động tương ứng gọi là suy biến 2 lần, 3 lần, v.v... Khi đó, trong biểu thức của C_d, chúng tham gia với hệ số 2, hệ số 3 v.v...

§4. NHIỆT DUNG CỦA CHẤT RẮN

Trong mạng tinh thể của chất rắn, không có chuyển động tịnh tiến, thường cũng không có chuyển động quay, chỉ có chuyển động dao động, do đó có thể chấp nhận $C_V = C_d$ đối với chất rắn (bỏ qua cả chuyển động electron kích thích).

1. Phương trình Anhstanh

Có thể nghĩ dùng trực tiếp phương trình Anhstanh (XIII.17) để tính nhiệt dung của chất rắn. Đối với mạng tinh thể không gian 3 chiều, dao động có 3 bậc tự do, vậy :

$$C_V = 3C_E\,(\theta/T)$$

Phương trình này biểu thị gần đúng dáng điệu biến thiên C_V của đơn chất rắn theo T. Nó cho giá trị $C_V \rightarrow 0$ ở $T \rightarrow 0$ và $C_V \rightarrow 3R$ ở T đủ cao. Nhưng ở vùng T thấp, phương

trình Anhstanh mâu thuẫn nhiều với thực nghiệm. Khi gần tới 0K, C_V không giảm quá nhanh như tính theo phương trình Anhstanh.

2. Phương trình Đơbai

Năm 1912, Đơbai đã tìm được phương trình cho phép tính tốt hơn C_V của chất rắn có mạng tinh thể nguyên tử. Đơbai cho rằng trong tinh thể, các tiểu phân không dao động với cùng những tần số như nhau (như trong thuyết nhiệt dung của Anhstanh) mà dao động với những tần số khác nhau hợp thành một phổ tần số liên tục từ $\nu = 0$ đến một trị cực đại ν_{max} nào đó. Phương trình Đơbai có dạng :

$$\left.\begin{aligned} C_V &= 3C_D(\theta/T) = 3C_D(x_m) \\ C_D(x_m) &= C_D(\theta/T) = \frac{12R}{x_m^3}\int_0^{x_m}\frac{x^3dx}{e^x - 1} \\ x &= \frac{h\nu}{kT}\ ;\ x_m = \frac{\theta}{T} = \frac{h\nu_{max}}{kT} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XIII.18)}$$

$C_D(\theta/T)$ là *hàm Đơbai*, cũng được tính sẵn thành bảng đối với các giá trị θ/T khác nhau.

Ở nhiệt độ rất thấp, khi $T \to 0$, $x_m \to \infty$, khi đó, theo giải tích toán :

$$\int_0^{\infty}\frac{x^3dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

$$C_V = 3C_D(\theta/T) = \frac{12\pi^4R}{5\theta^3}T^3 = aT^3 \qquad \text{(XIII.19)}$$

$$a = \frac{12\pi^4R}{5\theta^3} = \frac{1943{,}66}{\theta^3}\ \text{J/K.mol} = \text{const}$$

(XIII.19) gọi là *phương trình lập phương* của Đơbai, tức là ở vùng T rất thấp (từ gần 0K đến 30K), C_V của chất rắn tỉ lệ với T^3, phương trình này phù hợp với thực nghiệm.

3. Sự chuyển từ C_V sang C_p

Đối với các chất rắn, có thể dùng phương trình kinh nghiệm :

$$C_p = C_V\left(1 + 0{,}0214\,C_V\frac{T}{T_n}\right) \qquad \text{(XIII.20)}$$

T_n = nhiệt độ nóng chảy của chất rắn.

4. Phương trình Taratxop

Ở T gần 0K, phương trình lập phương của Đơbai đúng cho những chất rắn có mạng tinh thể 3 chiều.

Năm 1945, nhà bác học Liên Xô V.V. Taratxop đã chứng minh rằng ở T gần 0K, đối với những tinh thể có *cấu trúc lá*, như mica (mạng 2 chiều) :

$$C_V = bT^2 \qquad (b = const) \qquad \text{(XIII.21)}$$

và đối với những tinh thể có *cấu trúc sợi* (1 chiều) :

$$C_V = cT \qquad (c = const) \qquad \text{(XIII.22)}$$

Những chất có cấu trúc sợi là những phân tử polime tuyến tính, thí dụ cao su (ở 400 – 500K, C_V của cao su vẫn phụ thuộc theo đường thẳng vào T), thạch miên, những hiđrocacbon đa nguyên tử không có mạch nhánh v.v...

C – TÍNH CÁC HÀM NHIỆT ĐỘNG VÀ HẰNG SỐ CÂN BẰNG THEO PHƯƠNG PHÁP THỐNG KÊ

§5. QUAN HỆ GIỮA CÁC HÀM NHIỆT ĐỘNG VÀ TỔNG TRẠNG THÁI

Có thể biểu thị các hàm nhiệt động cơ bản theo tổng trạng thái Q và theo các đạo hàm của Q theo T. Đối với 1 mol chất, $N = N_A$, $kN = kN_A = R$, N_A là số Avôgađrô, R là hằng số khí. Theo (XIII.7), entrôpi mol S có dạng :

$$S = R\,lnQ + \frac{U}{T} \qquad \text{(XIII.23)}$$

Từ đó :

$$F = U - TS = -RT\,lnQ \qquad \text{(XIII.24)}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = R\,lnQ + RT\frac{\partial lnQ}{\partial T} \qquad \text{(XIII.25)}$$

$$U = F + TS = RT^2 \frac{\partial lnQ}{\partial T} \qquad \text{(XIII.26)}$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = R\left[T^2 \frac{\partial^2 lnQ}{\partial T^2} + 2T\frac{\partial lnQ}{\partial T}\right] \qquad \text{(XIII.27)}$$

Tiếp theo, đối với 1 mol khí lí tưởng, pV = RT, do đó :

$$H = U + pV = U + RT = RT^2 \frac{\partial lnQ}{\partial T} + RT \qquad \text{(XIII.28)}$$

$$G = F + pV = F + RT = -RT(lnQ - 1) = -RT(lnQ - lne)$$

$$G = -RT\, ln\,\frac{Q}{e} \qquad \text{(XIII.29)}$$

vì *ln*e = 1; e = 2,718 là cơ số của logarit tự nhiên.

Các hệ thức trên được rút ra từ thống kê cổ điển Măcxoen Bonxman. Khi đó, entrôpi mol S tính theo (XIII.23) hoặc (XIII.25) không phù hợp tốt với thực nghiệm và cần được hiệu chính lại (xem §7).

§6. TÍNH TỔNG TRẠNG THÁI CỦA KHÍ LÍ TƯỞNG

1. Đại cương

Để tính tổng trạng thái Q cần biết các mức năng lượng ε_i và trọng lượng thống kê g_i tương ứng, những đại lượng này xác định từ sự nghiên cứu quang phổ phân tử và cơ học lượng tử.

Có thể thừa nhận gần đúng năng lượng ε_i của phân tử là tổng của năng lượng ε_t ứng với chuyển động tịnh tiến của phân tử và $\varepsilon_{nội}$ là năng lượng ứng với chuyển động bên trong phân tử gồm năng lượng quay ε_q của phân tử, năng lượng dao động ε_d của các nguyên tử hay nhóm nguyên tử trong phân tử và năng lượng ε_e của các electron trong phân tử (không kể các dạng năng lượng khác như năng lượng tương tác có nguồn gốc là spin của hạt nhân v.v...) :

$$\varepsilon_i = \varepsilon_t + \varepsilon_{nội} = \varepsilon_t + \varepsilon_q + \varepsilon_d + \varepsilon_e$$

Ứng với mỗi dạng chuyển động đó có một trọng lượng thống kê riêng. Trọng lượng thống kê g_t ứng với ε_t (tịnh tiến) luôn luôn bằng 1. Tổng trạng thái Q sẽ có dạng :

$$Q = Q_t Q_{nội} = Q_t Q_q Q_d Q_e$$

$$Q_t = \Sigma e^{-\varepsilon_t/kT} \; ; Q_q = \Sigma g_q e^{-\varepsilon_q/kT}$$

$$Q_d = \Sigma g_d e^{-\varepsilon_d/kT} \; ; Q_e = \Sigma g_e e^{-\varepsilon_e/kT}$$

2. Tổng trạng thái tịnh tiến

Đối với Q_t của 1 mol khí lí tưởng, vật lí thống kê cho giá trị sau :

$$Q_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3} = \frac{(2\pi MkT)^{3/2} V}{h^3 N_A^{3/2}} \qquad \text{(XIII.30)}$$

trong đó k là hằng số Bonxman, h là hằng số Plăng, M là khối lượng 1 mol khí, $m = M/N_A$, N_A là số Avôgadrô, m là khối lượng 1 phân tử, V là thể tích 1 mol khí.

3. Tổng trạng thái quay

Trước hết, cần xác định *số đối xứng* σ của phân tử tức là số cấu hình trùng nhau của phân tử khi làm phân tử quay 360^o lần lượt quanh các trục quay. Thí dụ, đối với những phân tử thẳng đối xứng như H_2, Cl_2, O_2, CO_2, C_2H_2, $\sigma = 2$ vì khi quay 360^o quanh trục đối xứng của chúng, chúng hai lần ở vào những vị trí trùng nhau. Nhưng đối với phân tử thẳng không đối xứng như HCl hay CO thì $\sigma = 1$. Đối với phân tử hình tháp đáy tam giác đều như NH_3 hay $AsCl_3$ thì $\sigma = 3$. Đối với phân tử tứ diện CH_4 thì $\sigma = 12$ vì sự quay xung quanh mỗi một trong 4 trục bậc ba cho 3 cấu hình trùng nhau.

Đối với phân tử 2 nguyên tử và phân tử n nguyên tử thẳng, có momen quán tính I, tổng trạng thái quay Q_d có thể tính đủ chính xác theo công thức gần đúng :

$$Q_q = \frac{8\pi^2 KTI}{\sigma h^2} \tag{XIII.31}$$

Đối với phân tử n nguyên tử không thẳng, Q_q có thể tính gần đúng khá tốt theo công thức :

$$Q_q = \frac{8\pi^2 (kT)^{3/2} (8\pi^3 I_A I_B I_C)^{1/2}}{\sigma h^3} \tag{XIII.32}$$

trong đó I_A, I_B, I_C là 3 momen quán tính chính của phân tử.

4. Tổng trạng thái dao động

Biểu thức cơ học lượng tử đối với năng lượng của dao động tử điều hoà tuyến tính (có 1 bậc tự do dao động) là :

$$\varepsilon_d = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \tag{XIII.33}$$

$v = 0,1,2,3...$ là số lượng tử dao động, ν là tần số dao động riêng của dao động tử điều hòa. Từ (XIII.33) thấy rằng khi $v = 0$, vẫn còn năng lượng dao động cực tiểu $\varepsilon_{o,d} = \frac{1}{2} h\nu$, gọi là *năng lượng dao động không*, ngay tại 0K cũng không triệt tiêu. Thường thì $\frac{1}{2} h\nu$ được gộp vào năng lượng "không" tổng quát ε_0 và năng lượng dao động ε_d được tính từ mức không này :

$$\varepsilon_d = vh\nu$$

Trong sự gần đúng khảo sát ở đây, có thể bỏ qua sự hiệu chính về tính không điều hoà của dao động. Trọng lượng thống kê g_d đối với các mức dao động bằng 1 đối với vật rắn, đối với phân tử 2 nguyên tử và đa số phân tử n nguyên tử, do đó tổng trạng thái dao động Q_d có thể viết :

$$Q = \Sigma g_d e^{-\varepsilon/kT} = \Sigma e^{-v\theta/T} \tag{XIII.34}$$

ở đây $\theta = h\nu/k$ là *nhiệt độ đặc trưng*, tỉ lệ với tần số dao động ν. Cho v lần lượt những giá trị $v = 0, 1, 2, 3...$, sẽ được :

$$Q = 1 + e^{-\theta/T} + e^{-2\theta/T} + e^{-3\theta/T} + ...$$

Đặt $x = e^{-\theta/T}$ ta được :

$$Q_d = 1 + x + x^2 + x^3 + ...$$

Vì x << 1 nên ta áp dụng được công thức đối với cấp số nhân :

$$1 + x + x^2 + ... + x^{\infty} = \frac{1}{1-x}$$

Vậy

$$Q_d = \frac{1}{1-e^{-\theta/T}} \qquad \text{(XIII.35)}$$

Công thức này áp dụng cho phân tử 2 nguyên tử (có 1 bậc tự do dao động). Đối với phân tử n nguyên tử ($n \geq 3$) tổng trạng thái dao động Q_d là :

$$Q_d = \prod_{i=1}^{m} \frac{1\theta}{1-e^{\theta_i/T}} \qquad \text{(XIII.36)}$$

Tích Π được lấy cho m bậc tự do dao động của phân tử (m = 3n - 5 đối với phân tử thẳng và m = 3n - 6 đối với phân tử không thẳng) ; $\theta_i = h\nu_i/k$, ν_i là tần số thuộc bậc tự do dao động thứ i.

5. Tổng trạng thái electron Q_e có dạng :

$$Q_e = \Sigma g_e e^{-\varepsilon_e/kT} = g_0 e^{-\varepsilon_0/kT} + g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} + g_2 e^{-\varepsilon_2/kT} + ... \qquad \text{(XIII.37)}$$

Năng lượng electron trong phân tử có dạng $\varepsilon_e = \varepsilon_{o,e} - \varepsilon'_e$.

$\varepsilon_{o,e}$ là năng lượng "không" của electron, nghĩa là năng lượng ở mức thấp nhất của electron trong phân tử ở trạng thái cơ bản, không bị kích thích, ở độ không tuyệt đối. Từ thực nghiệm tức là từ các dữ kiện quang phổ, không thể xác định được $\varepsilon_{o,e}$, chỉ có thể xác định được hiệu $\varepsilon'_e = \varepsilon_e - \varepsilon_{o,e}$. Khi tính Q_e, ta chấp nhận lấy $\varepsilon_{o,e} = 0$ nghĩa là tính năng lượng electron từ mức quy ước đó, do đó không phải là tính Q_e mà là tính Q'_e :

$$Q'_e = \Sigma g_e e^{-\varepsilon'_e/kT} = g_o + g_1 e^{-\varepsilon'_1/kT} + g_2 e^{-\varepsilon'_2/kT} + ... \quad \text{(XIII.37a)}$$

bởi vì $\varepsilon'_o = \varepsilon_{o,e} - \varepsilon_{o,\varepsilon} = 0$. Sự so sánh hai biểu thức Q_e và Q'_e cho thấy :

$$Q_e = Q'_e \, e^{-\varepsilon_{o,e}/kT} \quad \text{(XIII.38)}$$

Vì mức năng lượng electron kích thích thứ nhất ε'_1 rất lớn so với mức cơ bản không kích thích, các mức kích thích tiếp theo ε'_2, ε'_3 ... lại càng lớn nên ở T < 2000K có thể bỏ qua số hạng thứ hai và các số hạng sau của (XIII.37a). Khi đó :

$$Q'_e = g_o \text{ và } Q_e = g_o e^{-\varepsilon_{o,e}/kT} \quad \text{(XIII.39)}$$

$$\frac{\varepsilon_{o,e}}{kT} = \frac{N_A.\varepsilon_{o,e}}{N_A.kT} = \frac{U_o}{RT} \quad \text{(XIII.40)}$$

$$ln\, Q_e = ln\, g_o - \frac{U_o}{RT} \quad \text{(XIII.41)}$$

g_o là trọng lượng thống kê của mức năng lượng electron cơ bản không kích thích của phân tử. Đối với đa số phân tử 2 nguyên tử, $g_o = 1$, đối với phân tử O_2, $g_o = 3$ v.v...

Ghi chú. Khi nói về năng lượng "không" của phân tử, thường người ta chỉ kí hiệu là ε_o, nó bao gồm không những năng lượng không của electron mà cả năng lượng không $\frac{1}{2}h\nu$ của dao động.

§7. TÍNH CÁC HÀM NHIỆT ĐỘNG CỦA KHÍ LÍ TƯỞNG THEO TỔNG TRẠNG THÁI

1. Hiệu chính công thức tính entrôpi S của khí lí tưởng

Để cho kết quả tính phù hợp tốt với thực nghiệm, entrôpi mol của khí lí tưởng cần được tính theo công thức sau :

$$S = \Sigma S_j + R - R\ln N_A \qquad \text{(XIII.42)}$$

$$S_j = R\ln Q_j + RT\frac{\partial \ln Q_j}{\partial T} \qquad \text{(XIII.43)}$$

S_j là hợp phần của entrôpi ứng với từng dạng chuyển động riêng rẽ (như S_t = entrôpi tịnh tiến, S_q = entrôpi quay v.v...). S_j vẫn tính theo (XIII.25) của thống kê cổ điển.

2. Những hàm nhiệt động của khí lí tưởng đơn nguyên tử

Đối với khí lí tưởng đơn nguyên tử, tức là phân tử chỉ có 1 nguyên tử (như các khí trơ và hơi của nhiều kim loại) không có chuyển động quay và dao động, do đó mọi thuộc tính nhiệt động của nó chỉ do chuyển động tịnh tiến và chuyển động electron quy định.

a) *Hợp phần tịnh tiến của các hàm nhiệt động.* Theo (XIII.30) tổng trạng thái tịnh tiến là :

$$Q_t = \frac{(2\pi MkT)^{3/2} V}{h^3 N_A^{3/2}} \text{, do đó :}$$

$$\ln Q_t = \ln\frac{(2\pi k)^{3/2}}{h^3 N_A^{3/2}} + \frac{3}{2}\ln M + \frac{3}{2}\ln T + \ln V$$

$$\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T} = \frac{3}{2}\frac{d\ln T}{dT} = \frac{3}{2T}$$

Từ đó, ta tính được U_t theo (XIII.26) :

$$U_t = RT^2\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T} = \frac{3}{2}RT \qquad \text{(XIII.44)}$$

$$C_{V,t} = \frac{dU_t}{dT} = \frac{3}{2}R = 12{,}471 \text{ J/K.mol} \qquad \text{(XIII.45)}$$

S_t tính theo (XIII.43) : $S_t = R\ln Q_t + RT\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T} =$

$$= R\ln\frac{(2\pi k)^{3/2}}{h^3 {N_A}^{3/2}} + \frac{3}{2}R\ln M + \frac{3}{2}R\ln T + R\ln V + \frac{3}{2}R.$$

Đối với 1 mol khí lí tưởng V = RT/p, do đó :

$$R\ln V = R\ln R + R\ln T - R\ln p$$

$$S_t = R\ln\frac{(2\pi k)^{3/2}}{h^3 {N_A}^{3/2}} + \frac{3}{2}R + R\ln R + \frac{3}{2}R\ln M + \frac{5}{2}R\ln T - R\ln p \qquad \text{(XIII.46)}$$

b) *Hợp phần electron của các hàm nhiệt động.* Theo (XIII.40) tổng trạng thái electron là $Q_e = g_0 e^{-\varepsilon_{0,e}/kT}$. Về thực chất, đại lượng này chỉ ứng với mức electron cơ bản, không kích thích của phân tử, còn các mức electron kích thích đều bỏ qua. Theo (XIII.41) $lnQ_e = lng_o - U_o/RT$, do đó :

$$\frac{\partial lnQ_e}{\partial T} = \frac{U_o}{RT^2}$$

từ đó :
$$U_e = RT^2\frac{\partial lnQ_e}{\partial T} = U_o = const \qquad (XIII.47)$$

$$C_{V,e} = \frac{dU_e}{dT} = 0$$

$$S_e = RlnQ_e + RT\frac{\partial lnQ_e}{\partial T} = Rlng_o - \frac{U_o}{T} + \frac{U_o}{T}$$

Vậy :
$$S_e = Rlng_o \qquad (XIII.48)$$

c) *Những hàm nhiệt động toàn phần đối với 1 mol khí lí tưởng đơn nguyên tử.*

$$U = U_t + U_e = \frac{3}{2}RT + U_o \qquad (XIII.49)$$

$$C_V = C_{V,t} + C_{V,e} = C_{V,t} = \frac{3}{2}R = 12,471 \text{ J/K.mol.}$$

Đối với entrôpi, sau khi cộng S_t với S_e, phải bổ sung thêm số hạng hiệu chính bằng $R - RlnN_A$, tức là tính S toàn phần theo (XIII.42) :

$$S = S_t + S_e + R - RlnN_A = \underbrace{Rln\frac{(2\pi k)^{3/2}}{h^3N_A{}^{3/2}} + \frac{3}{2}R + RlnR}_{-9,6725\ (J)} + $$

$$+\frac{3}{2}RlnM + \frac{5}{2}RlnT - R\,ln\,p + R\,ln\,g_o \qquad (XIII.50)$$

(XIII.50) là *hệ thức Xackurơ – Têtrôt* (Sackur Tetrode, 1912).

Tại áp suất chuẩn p =1,013 bar, $Rlnp = 0$, ta được :

$$S^o = \frac{3}{2}RlnM + \frac{5}{2}RlnT + Rlng_o - 2,314 \qquad (XIII.51)$$

$$S^o = 6,863lgM + 11,437lgT + 4,575lgg_o - 2,314 \qquad (XIII.52)$$

ở T = 298,15K (=25^{o}C) :

$$S_{298}^{o} = 6,863lgM + 4,575lgg_{O} + 26,0 \quad \text{(XIII.53)}$$

Tiếp theo, ta tính :

$$H = U + RT = U_0 + \frac{5}{2}RT = H_0 + \frac{5}{2}RT \quad \text{(XIII.54)}$$

$$U_o = H_o \text{ bởi vì } U = U_o + \int_0^T C_V dT \text{ và } H = U + RT =$$

$$= U_o + \int_0^T (C_V + R)dT = U_o + \int_0^T C_p dT$$

Mặt khác $H = H_o + \int_0^T C_p dT$, do đó $U_o = H_o$

Tiếp theo :

$$C_p = C_V + R = \frac{5}{2}R = 20,785 \text{ J/K.mol} \quad \text{(XIII.55)}$$

$$G^0 = H^0 - TS^0 = H_0^0 + \frac{5}{2}RT - \frac{3}{2}RTlnM - \frac{5}{2}RTlnT - RTln\, g_O + 2,314T \quad \text{(XIII.56)}$$

$$\frac{G^0 - H_0^0}{T} = \frac{5}{2}R - \frac{3}{2}RlnM - \frac{5}{2}RlnT - Rlng_O + 2,314 \quad \text{(XIII.57)}$$

$$= -6,863lgM - 11,437lgT - 4,575lg\, g_O + 7,282 \quad \text{(XIII.58)}$$

Hàm $(G^o - H_o^o)/T$ thường gọi là *thế chuẩn rút gọn* và dùng để tính cân bằng hoá học (xem § 8).

3. Những hàm nhiệt động của khí lí tưởng đa nguyên tử

Đối với khí lí tưởng đa nguyên tử, tức là phân tử có n nguyên tử ($n \geq 2$), những hợp phần tịnh tiến và electron của các hàm nhiệt động giống như của khí lí tưởng đơn nguyên tử đã tính ở trên. Ngoài ra còn có những hợp phần quay vào dao động.

Chú ý là đối với những hợp phần nội phân tử (quay, dao động) vì H = U + RT nên $H = H_t + H_{nội} = U_t + U_{nội} + RT$, nhưng $H_t = U_t + RT$, do đó :

$$H_{nội} = U_{nội} \quad \text{(XIII.59)}$$

$$C_{p,nội} = \frac{dH_{nội}}{dT} = \frac{dU_{nội}}{dT} = C_{V,nội} \quad \text{(XIII.60)}$$

Ngoài ra :

$$G_{nội} = H_{nội} - TS_{nội} = U_{nội} - TS_{nội} = F_{nội} \quad \text{(XIII.61)}$$

a) *Hợp phần quay của các hàm nhiệt động :*

1) *Đối với phân tử 2 nguyên tử và phân tử n nguyên tử thẳng.* Theo (XIII.31) tổng trạng thái quay là $Q_q = 8\pi^2 kT\, I/\sigma h^2$, do đó :

$$lnQ_q = ln\frac{8\pi^2 k}{h^2} + lnT + ln\frac{I}{\sigma}$$

$$\frac{\partial lnQ_q}{\partial T} = \frac{d lnT}{dT} = \frac{1}{T}$$

từ đó ta tính được những hợp phần quay của các hàm nhiệt động :

$$U_q = H_q = RT^2\frac{\partial lnQ_q}{\partial T} = RT \quad \text{(XIII.62)}$$

$$C_{V,q} = C_{p,q} = R \quad \text{(XIII.63)}$$

$$S_q = RlnQ_q + RT\frac{\partial lnQ_q}{\partial T} = RlnT + Rln\frac{I}{\sigma} + \underbrace{+Rln\frac{8\pi^2 k}{h^2} + R}_{= 742,66 \text{ (J)}} \quad \text{(XIII.64)}$$

$$\frac{G_q}{T} = -RlnQ_q = -RlnT - Rln\frac{I}{\sigma} - 175,68 \quad \text{(XIII.65)}$$

2) *Đối với phân tử n nguyên tử không thẳng.* Dựa vào tổng trạng thái quay (XIII.32) và cũng tính như trên, sẽ được :

$$U_q = H_q = \frac{3}{2}RT \quad \text{(XIII.66)}$$

$$C_{V,q} = C_{p,q} = \frac{3}{2}R \quad \text{(XIII.67)}$$

$$S_q = \frac{3}{2}RlnT + \frac{1}{2}Rln\frac{I_A I_B I_C}{\sigma^2} + 267,67 \quad \text{(XIII.68)}$$

b) Hợp phần dao động của các hàm nhiệt động.

1) *Đối với phân tử 2 nguyên tử* (có 1 bậc tự do dao động), từ tổng trạng thái dao động (XIII.35) ta có :

$$lnQ_d = -ln(1 - e^{-\theta/T})$$

Áp dụng quy tắc tính đạo hàm của hàm hợp sẽ tìm thấy :

$$\frac{d\,ln Q_d}{dT} = \frac{1}{T}\frac{\theta/T}{e^{\theta/T}-1}$$

Từ đó :

$$U_d = H_d = RT^2\frac{d\,ln Q_d}{dT} = RT\frac{\theta/T}{e^{\theta/T}-1} = U_E(\theta/T) \qquad \text{(XIII.69)}$$

$$C_{V,d} = C_{p,d} = \frac{dU_d}{dT} = R\frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T}-1)^2} = C_E(\theta/T) \qquad \text{(XIII.70)}$$

$$F_d = G_d = -RT\,ln Q_d = RT\,ln(1-e^{-\theta/T}) = F_E(\theta/T) \qquad \text{(XIII.71)}$$

$$S_d = R\,ln Q_d + RT\frac{d\,ln Q_d}{dT} =$$

$$= R\left[\frac{\theta/T}{e^{\theta/T}-1} - ln(1-e^{-\theta/T})\right] = S_E(\theta/T) \qquad \text{(XIII.72)}$$

$U_E(\theta/T)$, $C_E(\theta/T)$, $F_E(\theta/T)$ và $S_E(\theta/T)$ là những *hàm Anhstanh* tương ứng với nội năng U_d, nhiệt dung $C_{V,d}$, năng lượng tự do F_d và entrôpi S_d đối với 1 bậc tự do dao động. Chú ý rằng đối với hợp phần dao động $C_{V,d}$ của nhiệt dung C_V của khí lí tưởng, phương pháp thống kê cho kết quả trùng với thuyết nhiệt dung của Anhstanh.

Các hàm Anhstanh được tính sẵn thành bảng những giá trị ở các θ/T khác nhau.

2) Đối với phân tử n nguyên tử ($n \geq 3$), số bậc tự do dao động là $m = 3n - 5$ đối với phân tử thẳng và là $m = 3n - 6$ đối với phân tử không thẳng. Khi đó Q_d có dạng (XIII.36) và :

$$U_d = H_d = \sum_{i=1}^{m} U_E(\theta_i/T) = \sum_{i=1}^{m} RT\frac{\theta_i/T}{e^{\theta_i/T}-1} \qquad \text{(XIII.73)}$$

$$C_{V,d} = C_{p,d} = \sum_i C_E(\theta/T) \qquad \text{(XIII.74)}$$

$$F_d = G_d = \sum_i F_E(\theta_i/T) = \sum_i RT\,ln(1-e^{-\theta_i/T}) \qquad \text{(XIII.75)}$$

$$S_d = \sum_i S_E(\theta/T) \qquad \text{(XIII.76)}$$

c) Những hàm nhiệt động toàn phần đối với 1 mol khí lí tưởng đa nguyên tử. Để thu được những hàm nhiệt động toàn phần của khí lí tưởng đa nguyên tử, ta lấy những hàm nhiệt động toàn phần của khí đơn nguyên tử (đã gồm hợp phần tịnh tiến và hợp phần electron) cộng thêm những hợp phần quay và dao động.

Thí dụ, đối với *phân tử 2 nguyên tử* sẽ được :

$$U = U_o + \frac{5}{2}RT + U_E(\theta/T) \quad \text{(XIII.77)}$$

$$C_V = \frac{5}{2}R + C_E(\theta/T) \quad \text{(XIII.78)}$$

$$H = H_o + \frac{7}{2}RT + U_E(\theta/T)\ ;\ H_0 = U_0 \quad \text{(XIII.79)}$$

$$C_p = \frac{7}{2}R + C_E(\theta/T) \quad \text{(XIII.80)}$$

$$S^o = \frac{3}{2}R\mathit{ln}M + \frac{7}{2}R\mathit{ln}T + R\mathit{ln}\frac{Ig_o}{\sigma} + S_E(\theta/T) + 175{,}36 \quad \text{(XIII.81)}$$

$$\frac{G^o - H^o_o}{T} = -\frac{3}{2}R\mathit{ln}M - \frac{7}{2}R\mathit{ln}T - R\mathit{ln}\frac{Ig_o}{\sigma} + R\mathit{ln}(1 - e^{-\theta/T}) - 168{,}40 \quad \text{(XIII.82)}$$

$$= -6{,}863\mathit{lg}M - 16{,}015\mathit{lg}T - 4{,}575\mathit{lg}\frac{Ig_o}{\sigma} +$$

$$+ 4{,}575\,\mathit{lg}(1 - e^{-\theta/T}) - 168{,}40 \quad \text{(XIII.83)}$$

§8. TÍNH CÂN BẰNG HOÁ HỌC TRONG KHÍ LÍ TƯỞNG

Đối với ΔG^o_T của phản ứng, ta có thể viết :

$$\frac{\Delta G^o_T}{T} = \frac{\Delta G^o_T}{T} - \frac{\Delta H^o_o}{T} + \frac{\Delta H^o_o}{T}$$

Tức là :

$$\frac{\Delta G^o_T}{T} = \Delta\left(\frac{G^o_T - H^o_o}{T}\right) + \frac{\Delta H^o_o}{T} \quad \text{(XIII.84)}$$

ở đây :

$$\Delta\left(\frac{G_T^o - H_o^o}{T}\right) = \sum\left(\frac{G_T^o - H_o^o}{T}\right)_{cuối} - \sum\left(\frac{G_T - H_o^o}{T}\right)_{đầu} \qquad \text{(XIII.85)}$$

và $\Delta H_o^o = \Delta U_o^o$ là hiệu ứng nhiệt chuẩn của phản ứng giả định ở p = 1 atm và T = 0K.

Mặt khác :

$$\frac{\Delta G_T^o}{T} = -R\,ln K_p$$

từ đó :

$$ln K_p = -\frac{1}{R}\frac{\Delta G_T^o}{T} = -\frac{1}{R}\left[\Delta\left(\frac{G_T^o - H_o^o}{T}\right) + \frac{\Delta H_o^o}{T}\right] \qquad \text{(XIII.86)}$$

Như vậy, để tính K_p phải biết thế chuẩn rút gọn $(G_T^o - H_o^o)/T$ đối với mọi chất trong phản ứng và phải biết hiệu ứng nhiệt giả định ΔH_o^o của phản ứng.

Thế chuẩn rút gọn của nhiều chất khí ở các T khác nhau thường được lập thành bảng trong đó có cả sinh nhiệt chuẩn (hiệu ứng nhiệt hình thành) ΔH_o^o của những hợp chất khí (đối với đơn chất $\Delta H_o^o = 0$). Khi đó có thể tính ΔH_o^o của phản ứng theo quy tắc sinh nhiệt thông thường :

$$(\Delta H_o^o)_{pứ} = \Sigma(\Delta H_o^o)_{cuối} - \Sigma(\Delta H_o^o)_{đầu} \qquad \text{(XIII.87)}$$

Khi không có đủ số liệu về ΔH_o^o của các hợp chất khí thì có thể tính ΔH_o^o của phản ứng theo hệ thức sau :

$$(\Delta H_o^o)_{pứ} = (\Delta H_{298}^o)_{pứ} - \Delta(H_{298}^o - H_o^o) \qquad \text{(XIII.88)}$$

Bây giờ xét một thí dụ. Tìm K_p của phản ứng :



$$C_2H_4(k) = C_2H_2(k) + H_2(k)$$

ở 1000K bằng cách sử dụng những dữ kiện sau :

	$(G_T^0 - H_0^0)/T$ ở T = 1000K J/mol.K	ΔH_0^0 kJ/mol
H_2	− 135,43	0.
C_2H_2	− 217,40	227,10
C_2H_4	− 239,47	60,69

Giải ở 1000K

$$\Delta\left(\frac{G_T^o - H_o^o}{T}\right) = (-217,40 - 135,43) - (-239,47) = -113,36 \text{ J/mol.K}$$

$$(\Delta H_o^o)_{pư} = 227,10 - 60,69 = 166,41 \text{ kJ/mol}$$

$$\frac{(\Delta H_o^o)_{pư}}{T} = \frac{166,41 \text{ kJ/mol}}{1000} = 166,41 \text{ J/mol}$$

$$\frac{\Delta G_T^o}{T} = \Delta\left(\frac{G_T^o - H_o^o}{T}\right) + \frac{\Delta H_o^o}{T} = -113,36 + 166,41 = 53,05 \text{ J/mol.K}$$

$$lgK_p = -\frac{\Delta G_T^o}{2,303RT} = -\frac{1}{19,147}\left(\frac{\Delta G_T^o}{T}\right) = -\frac{53,05}{19,147} = -2,77$$

từ đó :

$$K_p = 1,7.10^{-3}$$

CHƯƠNG XIV

QUY TẮC PHA. GIẢN ĐỒ PHA

A – QUY TẮC PHA

§1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM

1. Pha

Tập hợp những phần đồng thể giống nhau của một hệ hợp thành một *pha* (hay *tướng*), giới hạn với những phần khác bằng những bề mặt phân chia (xem Ch.I.§2).

2. Chất hợp phần của hệ

Là những chất hoá học trong hệ, có thể tách ra khỏi hệ và tồn tại ở dạng cô lập một thời gian lâu ở ngoài hệ. Thí dụ, đối với dung dịch NaCl trong nước, những chất hợp phần là H_2O và NaCl; những ion Na^+ và Cl^- tuy tồn tại trong hệ dưới dạng những tiểu phân chuyển động độc lập nhưng không thể xem là những chất hợp phần vì không thể tách riêng ra khỏi hệ và tồn tại ở dạng cô lập ở ngoài hệ.

3. Cấu tử

Số cấu tử của hệ là số nhỏ nhất những chất hợp phần đủ để xác định thành phần một pha bất kì của hệ, hoặc số cấu tử là số chất hợp phần mà nồng độ có thể thay đổi độc lập trong mỗi pha của hệ.

Nếu các chất hợp phần không tương tác hoá học với nhau (không có phản ứng hoá học) và nếu các pha có thành phần khác nhau thì số cấu tử bằng số chất hợp phần. Nếu có phản ứng hoá học trong hệ thì lượng của những chất hợp phần tham gia vào hệ cân bằng phải phụ thuộc vào nhau. Khi đó không cần biết lượng của tất cả mọi chất hợp phần, chỉ cần biết

lượng của một số nào đó chất hợp phần là đủ để xác định thành phần pha của hệ cân bằng. Những chất hợp phần này gọi là *chất hợp phần độc lập* của hệ. Số của chúng chính là *số cấu tử của hệ*. Về nguyên tắc, việc lựa chọn chất hợp phần nào làm cấu tử của hệ là tùy ý ở mức độ nào đó.

Vấn đề quan trọng không phải là đã chọn chất hợp phần nào làm cấu tử, mà là ở chỗ hệ có bao nhiêu cấu tử (tức là có bao nhiêu chất hợp phần độc lập). Nếu trong hệ có phản ứng hoá học thì số cấu tử bằng số chất hợp phần trừ đi số phản ứng độc lập, hoặc nói chung là trừ đi số phương trình liên hệ nồng độ của các chất đó trong hệ cân bằng.

Thí dụ 1. Xét hệ 2 pha có những chất hợp phần là NH_4Cl rắn và những khí NH_3 và HCl hợp thành pha khí ở trên pha rắn NH_4Cl. Tổng số chất hợp phần của hệ là 3. Trong pha khí, không có hơi NH_4Cl vì khi NH_4Cl (rắn) thăng hoa, thì nó phân li thực tế hoàn toàn theo phương trình:



$$NH_4Cl(r) = HCl(k) + NH_3(k)$$

Khi cân bằng, nồng độ của những chất hình thành nên pha khí liên hệ với nhau bằng một phương trình:

$$[NH_3]\,[HCl] = K$$

Do đó số cấu tử của hệ bằng 3 – 1 = 2, nghĩa là để xây dựng nên hệ hai pha đó chỉ cần hai chất bất kì chọn tùy ý trong số ba chất hợp phần của nó là đủ, thí dụ có thể chọn NH_4Cl và HCl hoặc HCl và NH_3 v.v...

Nếu thêm điều kiện thứ hai $[NH_3] = [HCl]$, nghĩa là thêm một phương trình liên hệ nồng độ các chất, thì số cấu tử của hệ giảm 1 đơn vị tức là bằng 3 – 2 = 1. Hệ thoả mãn cả hai phương trình đó là hệ thu được từ NH_4Cl (rắn); từ chất này có thể xây dựng được cả hai pha của hệ (pha rắn và pha khí).

Thí dụ 2. Trên 28°C, dung dịch nước của Na_2SO_4 và KNO_3 không hình thành hidrat. Giữa Na_2SO_4 và KNO_3 trong dung dịch có phản ứng:



$$2KNO_3 + Na_2SO_4 \rightleftharpoons K_2SO_4 + 2NaNO_3 \qquad (a)$$

Số chất hợp phần của hệ là 5 gồm H_2O, Na_2SO_4, KNO_3, K_2SO_4 và $NaNO_3$. Số phản ứng là 1. Vậy số cấu tử của hệ là 5-1 = 4.

Thấp hơn 28°C, hidrat $Na_2SO_4.10H_2O$ có thể tách ra khỏi dung dịch. Khi đó tổng số chất hợp phần là 6 nhưng số cấu tử vẫn là 4 vì, ngoài phản ứng (a), có thêm phản ứng mới, độc lập:



$$Na_2SO_4 + 10H_2O = Na_2SO_4\,.\,10H_2O \qquad (b)$$

§2. QUY TẮC PHA

Ta xét trường hợp tổng quát nhất của một hệ dị thể gồm K cấu tử phân bố trong ϕ pha, trong mỗi pha đều có mặt tất cả K cấu tử. Khi có cân bằng trong hệ dị thể thì :

1) nhiệt độ của tất cả mọi pha phải bằng nhau;

2) áp suất ở mọi pha cũng phải bằng nhau;

3) thế hoá học của mỗi cấu tử i phải bằng nhau ở mọi pha.

1. Thiết lập quy tắc pha

Để thiết lập quy tắc pha, ta xét:

a) *Số tham số cân bằng*. Hai tham số cường độ quan trọng nhất có ảnh hưởng đến cân bằng là nhiệt độ T và áp suất p. Thành phần mỗi pha của hệ cũng là những tham số cân bằng quan trọng. Nếu biểu thị lượng của mỗi cấu tử trong mỗi pha bằng độ chứa % chẳng hạn thì đối với mỗi pha chứa K cấu tử, chỉ cần biết độ chứa % của (K – 1) cấu tử là đủ. Do đó, đối với ϕ pha, số nồng độ độc lập là ϕ (K – 1). Vậy tổng số tham số cân bằng là 2 + ϕ (K-1).

b) *Số phương trình liên hệ các tham số cân bằng*. Khi có cân bằng thế hoá học của mỗi cấu tử i trong tất cả các pha phải bằng nhau. Nếu dùng những dấu phẩy để kí hiệu các pha và dùng những chỉ số 1, 2, ... K để chỉ các cấu tử thì đối với sự phân bố cân bằng của K cấu tử trong ϕ pha, ta có :

$$\text{K hàng}\begin{cases} \mu_1' = \mu_1'' = \dots = \mu_1^{\phi} \\ \mu_2' = \mu_2'' = \dots = \mu_2^{\phi} \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \mu_K' = \mu_K'' = \dots = \mu_K^{\phi} \end{cases}$$

K (ϕ – 1) phương trình

Mỗi hàng có (ϕ – 1) phương trình, tất cả có K hàng, vậy tổng số phương trình liên hệ các thế hoá học là K(ϕ– 1). Đối với mỗi pha, thế hoá học của mỗi cấu tử i là hàm của T, p và của thành phần của pha đó. Như vậy, số K(ϕ– 1) phương trình liên hệ các thế hoá học khi có cân bằng cũng đồng thời là số phương trình liên hệ các tham số cân bằng.

c) *Biến độ hay số bậc tự do nhiệt động của hệ*

Tổng số tham số cân bằng của hệ là 2 + ϕ (K – 1). Tổng số phương trình liên hệ chúng là K(ϕ– 1).

Vậy số tham số cân bằng độc lập, không bị một sự ràng buộc nào là :

$$f = 2 + \phi(K - 1) - K(\phi - 1) = 2 + \phi K - \phi - \phi K + K$$

$$\boxed{f = K + 2 - \phi} \qquad \text{(XIV.1)}$$

f gọi là *số bậc tự do nhiệt động* của hệ, hoặc vắn tắt hơn, *số bậc tự do* hay *biến độ* của hệ. Đó là số tối đa những tham số độc lập có thể biến thiên tùy ý (dĩ nhiên trong giới hạn nào đó) mà vẫn không xâm phạm vào cân bằng của hệ dị thể. Cũng có thể nói f là số những tham số trạng thái của hệ mà ta có thể chọn tùy ý giá trị của chúng (trong giới hạn nào đó) mà không làm thay đổi số pha của hệ. (XIV.1) là biểu thức của *quy tắc pha* do Gipxơ thiết lập (1876) và có thể phát biểu :

Số bậc tự do f của hệ bằng số cấu tử K, cộng 2 và trừ đi số pha ϕ của hệ.

Danh từ "quy tắc" thường được hiểu là một quy luật riêng, gần đúng. Ở đây thì không phải như vậy. Quy tắc pha là một định luật chính xác, đúng cho mọi cân bằng pha. Nó là định luật cơ bản trong lĩnh vực nghiên cứu này.

Nếu một trong hai tham số p hoặc T được giữ cố định thì số bậc tự do của hệ giảm bớt 1 đơn vị :

$$f_{dk} = K + 1 - \phi \qquad \text{(XIV.2)}$$

Khi đó f_{dk} gọi là *số bậc tự do có điều kiện* (đk = điều kiện). Nếu cả hai tham số p và T đều không đổi thì số bậc tự do có điều kiện (kép) của hệ bằng :

$$f_{dk} = K - \phi \qquad \text{(XIV.3)}$$

Vì số bậc tự do f của hệ không thể là âm (điều này không có nghĩa) cho nên từ (XIV.1) suy ra :

$$f = K + 2 - \phi \geq 0 \text{ tức là } \phi \leq K + 2 \qquad \text{(XIV.4)}$$

Nếu $K = 1$, $\phi \leq 3$, nghĩa là hệ 1 cấu tử (thí dụ chất nguyên chất) chỉ có thể tồn tại dưới 3 pha cân bằng đồng thời với nhau là nhiều nhất.

Quy tắc pha của Gipxơ được thiết lập với giả thiết mỗi cấu tử có thể chuyển tự do (không bị cản trở) từ pha này sang pha khác. Do đó nó không áp dụng cho những hệ gồm những chất (dung dịch) ngăn cách nhau bởi những màng bán thấm.

2. Phân loại các hệ nhiệt động

Các hệ nhiệt động có thể phân loại:

a) *Theo số cấu tử* : hệ 1 cấu tử hay hệ bậc nhất, hệ 2 cấu tử hay hệ bậc hai, hệ 3 cấu tử hay hệ bậc ba, v.v...

b) *Theo số pha* : hệ 1 pha, 2 pha, 3 pha, v.v...

c) *Theo số bậc tự do* (biến độ): hệ không biến hay bất biến (không có bậc tự do nào, $f = 0$), hệ 1 biến ($f = 1$), hệ 2 biến ($f = 2$), hệ 3 biến ($f = 3$) v.v...

B – GIẢN ĐỒ PHA HỆ MỘT CẤU TỬ

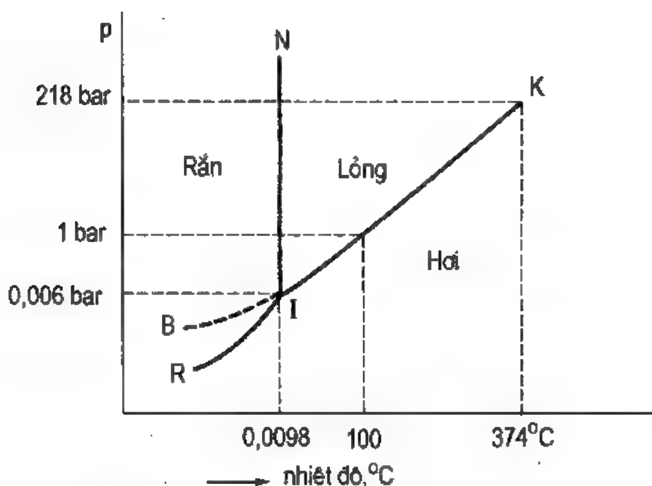
§3. GIẢN ĐỒ PHA CỦA NƯỚC

1. Nghiên cứu ở vùng áp suất trung bình

Hình XIV – 1 trình bày giản đồ pha (cũng gọi là giản đồ trạng thái) của nước H_2O trong mặt phẳng p, t ở vùng áp suất không cao lắm ($p < 2000$ bar). Nó đặc trưng ở chỗ khác với tuyệt đại đa số các chất lỏng khác, nước có thể tích riêng ở thể lỏng bé hơn ở thể rắn.

Hình XIV – 1 được trình bày ở dạng rất sơ lược, nghĩa là không theo những tỉ lệ chặt chẽ. Đường cong RI là *đường thăng hoa*, còn IN là

đường nóng chảy và IK là *đường hoá hơi*. Ba đường đó gặp nhau ở điểm I là *điểm ba* của nước. Chúng phân chia giản đồ ra làm 3 vùng (hay miền), mỗi vùng ứng với sự tồn tại của một pha : nước đá, nước lỏng và hơi nước. Ở mỗi vùng đó, hệ có hai bậc tự do : p và T có thể nhận riêng rẽ những giá trị tùy ý. Còn bản thân mỗi đường biểu diễn là quỹ tích những điểm ứng với sự tồn tại đồng thời của 2 pha cân bằng : đường thăng hoa RI ứng với cân bằng rắn – hơi, đường hoá hơi IK với cân bằng lỏng – hơi và đường nóng chảy IN với cân bằng rắn – lỏng. Tại mỗi đường cong đó, hệ chỉ còn có một bậc tự do : trong hai đại lượng p và T, chỉ một là độc lập, sự phụ thuộc lẫn nhau giữa p và T được xác định bởi phương trình Clapêron – Claudiuxơ.

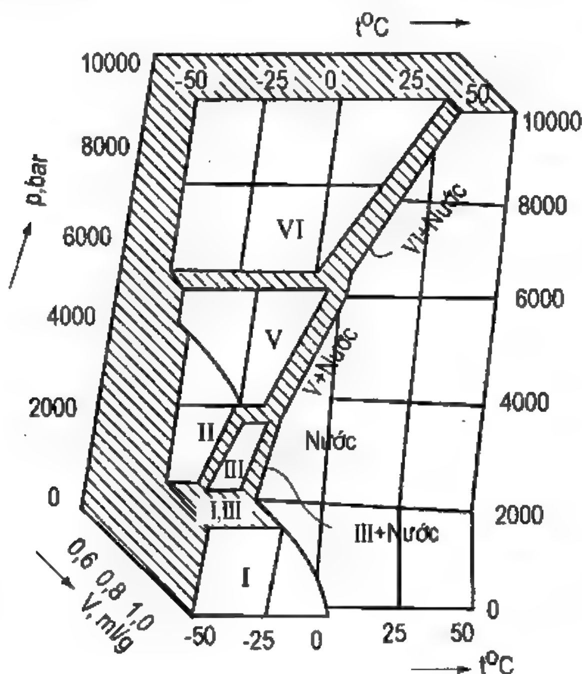


Hình XIV–1. Giản đồ pha của H_2O trong tọa độ p, t ở vùng áp suất trung bình

Đường hoá hơi IK dừng lại tại *điểm tới hạn* K ứng với p_k = 220,88 bar, t_k = 374°C = 647,2K. Sự hoá lỏng (ngưng tụ) của hơi nước chỉ có thể xảy ra dưới nhiệt độ tới hạn 374°C. Vượt quá nhiệt độ tới hạn thì không thể nào làm cho hơi nước hoá lỏng được. Đường cong chấm chấm IB là

đoạn kéo dài của đường hoá hơi IK. Nó xác định áp suất hơi bão hoà trên nước chậm đông (cân bằng giới ẩn). Trạng thái này là kém bền nhất và nước chậm đông luôn luôn có áp suất hơi (và do đó có thế hoá học) lớn hơn nước đá ở cùng nhiệt độ.

Trong trường hợp chung, có thể chứng minh rằng *áp suất hơi của pha giới ẩn bao giờ cũng cao hơn của pha bền* (nói khác, đường thăng hoa RI luôn luôn dốc hơn đường hoá hơi BIK ở gần điểm B).



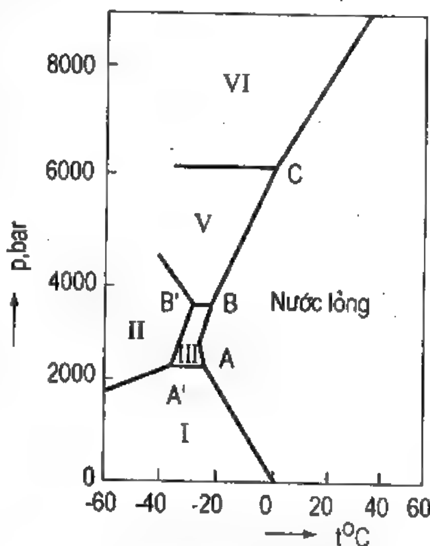
Hình XIV–2. Giản đồ không gian về trạng thái của H_2O ở vùng áp suất cao (theo Karapêtchiên)

Đường nóng chảy IN của nước đá dốc lệch sang phía trên bên trái. Điều này chứng tỏ nước đá có thể tích riêng lớn hơn của nước lỏng hoặc tỉ khối nước đá ($\rho \approx 0,92$) bé hơn của nước lỏng ($\rho \approx 1$). Do đó theo phương trình Clapêron – Claudiuxơ (VI.31) nhiệt độ nóng chảy của nước đá phải giảm khi áp suất tăng.

Những tọa độ ứng với điểm ba I của nước là P_I = 4,579mmHg = = 0,006099 bar và t_I = 0,0098°C (tính tròn là 0,01°C). Do đó nếu gán cho nó nhiệt độ 273,16K thì nhiệt độ nóng chảy chuẩn của nước đá phải bằng đúng 273,15K.

2. Nghiên cứu ở vùng áp suất cao

Hình XIV–2 là mô hình không gian về trạng thái của nước ở những áp suất cho tới 10130 bar. Giản đồ XIV – 3 là hình chiếu của mô hình không gian lên mặt phẳng p, t. Cũng như đối với mô hình không gian, trên giản đồ phẳng p, t không thể ghi đường hoá hơi IK và đường thăng hoa RI của nước đá thường (nước đá I) bởi vì những áp suất hơi tương ứng là rất thấp so với thang áp suất được chọn trong giản đồ, do đó những đường hoá hơi và thăng hoa thực tế là trùng với trục hoành.



Hình XIV–3. Giản đồ pha của H_2O ở vùng áp suất cao trong mặt phẳng p, t.

Người ta phát hiện ra nhiều dạng nước đá mới : nước đá II, III, V, VI và VII ở vùng áp suất cao (từ 2000 bar cho tới 50000 bar). Khác với nước đá I (nước đá thường) tất cả các dạng nước đá đó đều có thể tích riêng bé hơn của nước lỏng, tức là có tỉ khối lớn hơn của nước lỏng và do đó nếu có đường nóng chảy thì đường này lệch sang bên phải (riêng nước đá II không có đường nóng chảy).

Nước đá II được phát hiện ra trước tiên ở vùng áp suất cao, sau đó đến nước đá III, còn sự tồn tại của nước đá IV về sau bị phủ nhận, nó không ứng với một dạng bền mới, mà tỏ ra chỉ là dạng giới ẩn (kém bền) của những nước đá II và III. Nước đá VII chỉ tồn tại ở áp suất rất cao nên không được ghi trong giản đồ XIV–3.

Dưới đây là tỉ khối trung bình các dạng nước đá.

Nước đá	I	II	III	V	VI	VII
Tỉ khối	0,92	1,12	1,03	1,09	1,13	1,5

Bảng XIV – 1 trình bày những dữ kiện về các điểm ba của nước. Có tất cả 7 điểm ba : 1 ở áp suất thấp và 6 ở vùng áp suất cao.

Bảng XIV – 1

Những điểm ba của nước

Điểm ba	Pha có mặt	Áp suất (bar);	Nhiệt độ (°C)
I	Nước đá I, nước, hơi	0,006099	+ 0,0098
A	I, III, nước	2072	– 22,0
B	III, V, nước	3464	– 17,0
A'	I, II, III	2127	– 34,7
B'	II, III, V	3445	– 24,3
C	V, VI, nước	6256	+ 0,16
D	VI, VII, nước	22696	+ 81,6

C – GIẢN ĐỒ PHA HỆ HAI CẤU TỬ

§4. ĐẠI CƯƠNG VỀ HỆ HAI CẤU TỬ

1. Thành phần

Thành phần mỗi pha của hệ 2 cấu tử A và B cũng như thành phần của hệ tổng quát có thể xác dịnh bằng lượng tương đối của một trong hai cấu tử, thí dụ của B. Lượng tương đối thường là : 1) phần khối lượng hay % khối lượng (hay trọng lượng) của B; 2) phần mol hay % mol (hoặc % nguyên tử) của B.

Cách thứ hai có thuận lợi là cho khả năng suy ra dễ dàng thành phần hoá học của những hợp chất có thể sinh ra trong hệ. Thí dụ hợp chất AB ứng với 50% mol B, hợp chất AB_2 ứng với 66,6% mol B, v.v...

Thành phần của hệ tổng quát và thành phần các pha của hệ đều được ghi trên cùng một trục tọa độ.

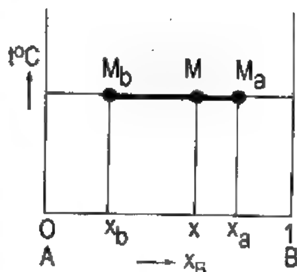
2. Quy tắc đòn bẩy

Đó là quy tắc cho phép xác định lượng tương đối của hai pha cân bằng thuộc cùng một hệ.

Gọi M, M_a và M_b là những điểm biểu diễn của hệ tổng quát và của hai pha a và b trong giản đồ p – x hay t – x (hình XIV-4). Những điểm M_a và M_b thường gọi là *điểm liên hợp*. Đường thẳng M_aM_b gọi là *đường nút* hoặc *đường đồng nút*. Quy tắc đòn bẩy khẳng định rằng :

$$\frac{\text{lượng pha b}}{\text{lượng pha a}} = \frac{MM_a}{MM_b} \quad \text{(XIV–5)}$$

tức là *lượng mỗi pha tỉ lệ nghịch với khoảng cách từ điểm biểu diễn của nó tới điểm biểu diễn của hệ tổng quát.*



Hình XIV-4. Quy tắc đòn bẩy

Gọi m là số mol của một hỗn hợp 2 cấu tử A và B trong đó phần mol của B là $x_B = x$. Giả thử ở p, t đã cho, hệ đó chia làm 2 pha a và b. Gọi m_a là số mol của hệ chuyển vào pha a và $m_b = m - m_a$ là số mol của hệ chuyển vào pha b; x_a và x_b là phần mol của B trong pha a và pha b. Hiển nhiên rằng số mol của B trong hệ xuất phát phải bằng tổng số mol của B trong 2 pha, tức là :

$$mx = m_ax_a + m_bx_b$$

Phương trình này có dạng trùng với phương trình của đòn bẩy loại 1 trong cơ học. Đưa $m = m_a + m_b$ vào phương trình trên :

$$(m_a + m_b)x = m_ax_a + m_bx_b$$

Chia 2 vế với m_a :

$$x + \frac{m_b}{m_a}x = x_a + \frac{m_b}{m_a}x_b$$

hoặc :

$$\frac{m_b}{m_a}(x - x_b) = x_a - x$$

từ đó :

$$\frac{m_b}{m_a} = \frac{x_a - x}{x - x_b} = \frac{MM_a}{MM_b}$$

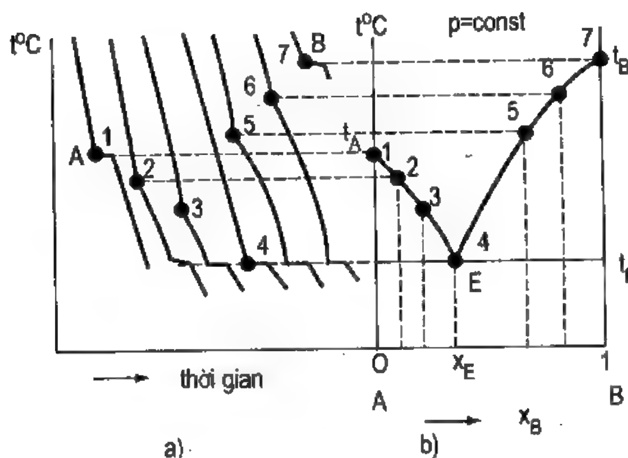
Như vậy là đã thiết lập được quy tắc đòn bẩy (XIV – 5).

§5. HỆ HAI CẤU TỬ HOÀ TAN KHÔNG HẠN CHẾ VÀO NHAU Ở THỂ LỎNG, CÓ PHA RẮN KHÔNG PHẢI LÀ DUNG DỊCH RẮN

I – HỆ KHÔNG PHẢI LÀ DUNG DỊCH NƯỚC (KHÔNG CÓ H_2O)

1. Hệ 2 cấu tử không hình thành hợp chất hoá học, có otecti đơn giản

a) *Phân tích hoá lí và phân tích nhiệt. Đường nguội*. Phân tích hoá lí là phương pháp nghiên cứu những thuộc tính vật lí của hệ theo thành phần của hệ. Những thuộc tính được nghiên cứu có thể là áp suất hơi, nhiệt độ sôi, nhiệt độ kết tinh (hay nóng chảy), độ tan, tỉ khối, độ dẫn điện v.v... Viện sĩ Liên Xô N. X. Cuarơnacôp đã có nhiều đóng góp quan trọng trong việc xây dựng phân tích hoá lí.



Hình XIV-5. Xây dựng giản đồ kết tinh của hệ 2 cấu tử A và B theo những đường nguội ở p = const. a) Những đường nguội (nhiệt độ – thời gian) ứng với những thành phần khác nhau của hệ, b) Giản đồ kết tinh (hoặc nóng chảy) của hệ 2 cấu tử có otecti đơn giản

Một trong những dạng phổ biến nhất của phân tích hoá lí là *phân tích nhiệt*. Đó là tập hợp những phương pháp thực nghiệm xác định nhiệt độ, tại đó trong hệ có sự thay đổi số pha. Hình XIV-5 trình bày một cách xây dựng giản đồ pha (giản đồ kết tinh) của hệ 2 cấu tử A và B có otecti đơn giản nhờ những phương pháp phân tích nhiệt.

Cấu tử rắn A hay B nguyên chất hoặc hỗn hợp 2 cấu tử rắn A và B theo những thành phần khác nhau được đun nóng cho nóng chảy hết thành thể lỏng ở p = const rồi để yên cho nguội đi. Theo dõi nhiệt độ của chúng theo thời gian (thí dụ cứ 30 giây ghi nhiệt độ một lần), ta được những đường cong nhiệt độ – thời gian gọi là *đường nguội* (hình XIV-5a).

Đường nguội của A nguyên chất (đường 1) hay B nguyên chất (đường 7) gồm những nhánh gần như dốc thẳng đứng, chứng tỏ sự nguội khá nhanh, khi tới nhiệt độ kết tinh (hay nóng chảy) t_A đối với A và t_B đối với B thì có một đoạn thẳng ngang chứng tỏ nhiệt độ không đổi; đó là do có nhiệt kết tinh (bằng và ngược dấu với nhiệt nóng chảy) được tỏa ra bù vào chỗ mất nhiệt do nguội tự nhiên, kết quả là A hay B nguyên chất kết tinh ở nhiệt độ không đổi (dưới áp suất p ngoài không đổi) ; sau khi đã kết tinh xong thì nhiệt độ mới lại tiếp tục hạ thấp, do đó lại có một nhánh dốc, nhưng kém dốc hơn nhánh đầu tiên.

Đối với hỗn hợp 2 cấu tử A và B theo những thành phần khác nhau, đường nguội của chúng là những đường 2, 3, 4, 5, 6 trên hình XIV–5a. Nói chung, những đường nguội này thoạt đầu cũng gồm một nhánh dốc gần thẳng đứng (nguội nhanh), khi tới *nhiệt độ bắt đầu kết tinh* của dịch nóng chảy (pha lỏng của hỗn hợp 2 cấu tử A và B) thì nguội chậm lại do có nhiệt kết tinh được tỏa ra nhưng chưa đủ để làm cho nhiệt độ không đổi, điều này được phản ánh trên đường nguội bằng một nhánh dốc ít hơn so với nhánh đầu tiên (trừ đường nguội 4). Sự kết tinh từ dịch nóng chảy sẽ cho tinh thể A nguyên chất hay B nguyên chất tùy theo thành phần x_B của dịch chảy bé hơn x_E (đường nguội 2 và 3) hay lớn hơn x_E (đường nguội 5 và 6).

Hỗn hợp lỏng có thành phần bằng đúng x_E gọi là *hỗn hợp otecti lỏng*, nó kết tinh ở nhiệt độ t_E gọi là *nhiệt độ otecti*, là nhiệt độ thấp nhất so với nhiệt độ bắt đầu kết tinh của các dịch nóng chảy khác, kể cả của A và B nguyên chất. Hỗn hợp otecti lỏng thường chỉ gọi đơn giản là *otecti lỏng*. Khi otecti lỏng kết tinh, nó cho *otecti rắn* là hỗn hợp những tinh thể A và B sinh ra đồng thời. Chú ý rằng *otecti lỏng là một pha lỏng* (theo giả thiết, 2 cấu tử A và B hoà tan vào nhau theo bất kì tỉ lệ nào ở thể lỏng) *còn otecti rắn gồm 2 pha : pha tinh thể A và pha tinh thể B*. Như vậy tại điểm otecti E có cân bằng đồng thời giữa 3 pha song song tồn tại là : 1 pha lỏng (hỗn hợp otecti lỏng chưa kết tinh hết) và 2 pha rắn (tinh thể A và tinh thể B). Vì sự kết tinh diễn ra ở p = const, nên số bậc tự do có điều kiện của hệ 2 cấu tử có 3 pha là $f_{dk} = 2 + 1 - \phi = 3 - 3 = 0$. Vậy điểm otecti E ứng với cân bằng không biến (bất biến), không có bậc tự do nào của 3 pha song song tồn tại.

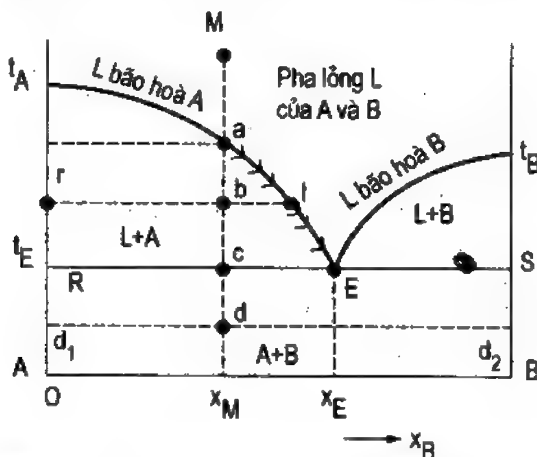
Nói khác, sự kết tinh của otecti lỏng phải diễn ra ở nhiệt độ otecti t_E không đổi giống như của chất nguyên chất. Đường nguội 4 của otecti lỏng có dạng giống như của A hay B nguyên chất.

Những dịch nóng chảy có thành phần khác nhau bắt đầu kết tinh ở những nhiệt độ khác nhau (đường nguội 2, 3, 5, 6) nhưng tất cả đều kết thúc sự kết tinh ở nhiệt độ otecti t_E. Tại nhiệt độ này, bắt đầu xuất hiện tinh thể B (hay A) đối với những dịch nóng chảy đã cho kết tinh trước tiên A (hay B). Như thế, tại nhiệt độ t_E lại có 3 pha : 1 pha lỏng (dịch nóng chảy) và 2 pha tinh thể A và B, hệ là không biến (có điều kiện, tức là ở p = const), nhiệt độ t_E không đổi, điều này ứng với một đoạn thẳng ngang trên các đường nguội 2, 3, 5 và 6 cho tới khi dịch nóng chảy kết tinh xong, khi đó nhiệt độ lại tiếp tục hạ thấp nhưng chậm dần vì hiệu nhiệt độ của hệ và của môi trường xung quanh đã giảm nhiều.

Trên giản đồ nhiệt độ kết tinh – thành phần (hình XIV – 5b) nếu nối liền các điểm 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ứng với nhiệt độ bắt đầu kết tinh theo những thành phần x_B khác nhau của hệ 2 cấu tử, ta sẽ được đường cong t_AEt_B của hệ 2 cấu tử có otecti đơn giản.

b) *Giản đồ pha của hệ 2 cấu tử có otecti đơn giản*

Loại giản đồ này đặc trưng cho những hệ 2 cấu tử A và B hoà tan hoàn toàn vào nhau không hạn chế ở thể lỏng và khi kết tinh không hình thành dung dịch rắn, cũng không hình thành hợp chất hoá học. Thí dụ Cd – Bi, hệ Pb – Ag.



Hình XIV – 6. Giản đồ pha hệ 2 cấu tử có otecti đơn giản

Nhiệt độ kết tinh (hoặc nóng chảy) của A và B nguyên chất là t_A và t_B. Trên giản đồ XIV – 6, đường cong t_AE là quỹ tích những nhiệt độ bắt đầu kết tinh của A từ dịch nóng chảy (hỗn hợp hai cấu tử A và B nóng chảy thành pha lỏng L), mỗi điểm của t_AE biểu thị độ tan của A trong dịch nóng chảy L bão hoà A ở nhiệt độ tương ứng.

Đường cong t_BE cũng là quỹ tích những nhiệt độ bắt đầu kết tinh của B từ dịch nóng chảy L ; mỗi điểm của đường cong đó biểu thị độ tan của B trong dịch nóng chảy L. Những đường cong t_AE và t_BE hợp thành *đường lỏng* (tiếng La Tinh là *liquidus*). Điểm ơtecti E là giao điểm của hai đường cong t_AE và t_BE. Đường thẳng ngang RES gọi là *đường ơtecti* hay *đường rắn* (tiếng La Tinh là *solidus*).

Những đường lỏng t_AEt_B và đường rắn RES chia giản đồ ra làm 4 *vùng* (hay *miền*, hay *trường*) (hình XIV–6). Vùng ở trên đường lỏng t_AEt_B là vùng đồng thể của dịch nóng chảy L (1 pha lỏng), ba vùng còn lại là những vùng dị thể nhiều pha, vùng t_AER : dịch nóng chảy L + tinh thể A; vùng t_BES : L + tinh thể B; vùng ARSB : tinh thể A + tinh thể B.

Ta xét quá trình kết tinh của dịch nóng chảy L ứng với điểm biểu diễn M trên hình XIV – 6. Khi nhiệt độ hạ thấp, điểm biểu diễn M của hệ tổng quát chuyển dịch dọc theo đường thẳng đứng Mabcd. Khi tới điểm a thì quá trình kết tinh bắt đầu và tinh thể đầu tiên của A tách ra khỏi dịch nóng chảy L. Tới nhiệt độ ứng với điểm b (điểm biểu diễn của hệ tổng quát), thì điểm biểu diễn của pha rắn (tinh thể A) là *r* và của pha lỏng L (dịch nóng chảy) cân bằng với tinh thể A là *l*, điểm này cho thấy dịch nóng chảy ngày càng giàu B. Lượng tương đối của pha lỏng và rắn được xác định theo quy tắc đòn bẩy :

$$\frac{\text{lượng pha lỏng L}}{\text{lượng pha rắn (tinh thể A)}} = \frac{br}{bl}$$

Khi bắt đầu tới điểm c, ứng với nhiệt độ ơtecti t_E, lượng tương đối của hai pha là :

$$\frac{\text{lượng pha lỏng L}}{\text{lượng pha rắn (tinh thể A)}} = \frac{cR}{cE}$$

Đồng thời xuất hiện tinh thể đầu tiên của B. Hệ trở thành hệ 3 pha và không có bậc tự do nào nữa ($f_{dk} = 3 - 3 = 0$), nghĩa là nhiệt độ ơtecti t_E không đổi và thành phần ơtecti x_E của pha lỏng L cũng không được thay đổi. Kể từ lúc tinh thể B bắt đầu xuất hiện, các tinh thể A và B không ngừng được sinh ra đồng thời từ pha lỏng L, nhưng tỉ lệ khối lượng của chúng phải bằng đúng tỉ lệ khối lượng mà chúng có trong thành phần x_E của hỗn hợp ơtecti lỏng, có như vậy mới bảo đảm thành phần x_E của pha lỏng không đổi cho tới giọt cuối cùng. Sau khi pha lỏng trong hệ đã biến hết, hệ lại trở thành hệ 2 cấu tử 2 pha (tinh thể A và B) có 1 bậc tự do có điều kiện, nhiệt độ lại tiếp tục hạ thấp nhưng chậm hơn lúc đầu.

Trong sự kết tinh của ơtecti lỏng ở nhiệt độ t_E không đổi, các tinh thể A và B sinh ra đồng thời không có điều kiện để lớn lên, cho nên ơtecti rắn có cấu trúc hạt tinh thể nhỏ, mịn, đều đẹp. Do đó có ý kiến cho rằng thuật ngữ ơtecti theo gốc Hi Lạp *eutektos* có thể hiểu là "*có cấu trúc đều, đẹp*" (eu = đúng, đẹp ; tektos = cấu trúc). Một ý kiến khác cho rằng eutektos là dễ nóng chảy, tức là ơtecti rắn là hỗn hợp dễ nóng chảy nhất (có nhiệt độ nóng chảy thấp nhất) so với các hỗn hợp khác của 2 cấu tử A và B đã cho.

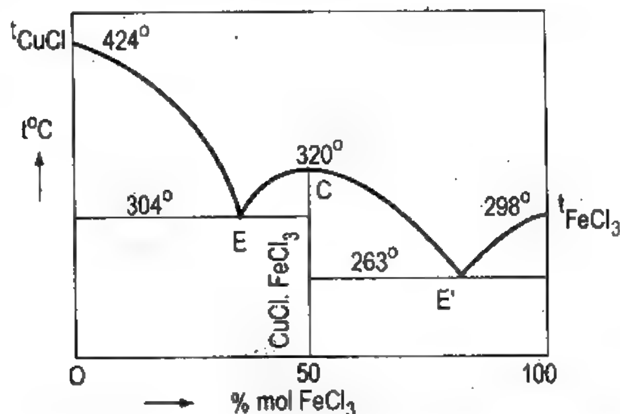
Con đường cho biết sự thay đổi thành phần của pha lỏng từ khi bắt đầu kết tinh cho đến khi kết tinh xong gọi là *đường kết tinh* được chỉ trên hình XIV–6 bằng đường cong có mũi tên a/E.

2. Hệ 2 cấu tử hình thành hợp chất hoá học

a) *Hợp chất nóng chảy hoàn nguyên (không bị phân hủy)*

Hai cấu tử A và B có thể hình thành hợp chất rắn có điểm nóng chảy xác định. Trong nhiều trường hợp, những chất này là bền và nóng chảy không bị phân hủy, thành phần của hợp chất rắn và thành phần của pha lỏng thu được là trùng nhau. Sự nóng chảy này gọi là *nóng chảy hoàn nguyên* (fusion congruente) (tiếng Latinh *congruentis* là *trùng nhau*). Thí dụ hệ CuCl - $FeCl_3$, giản đồ pha của hệ này ứng với hình XIV–7.

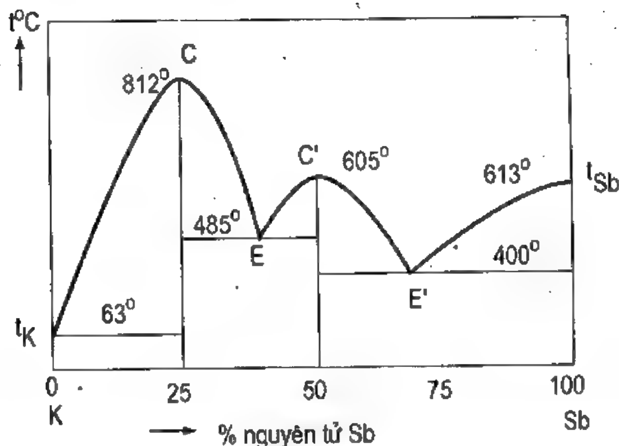
Đường lỏng có một *cực đại* C ứng với sự hình thành hợp chất CuCl . $FeCl_3$. Giản đồ XIV – 7 có thể coi như sự ghép vào nhau của 2 giản đồ riêng rẽ của 2 hệ, mỗi hệ có 1 ơtecti đơn giản : hệ CuCl - CuCl. $FeCl_3$ có ơtecti E và hệ CuCl. $FeCl_3$ - $FeCl_3$ có ơtecti E'. Hai giản đồ ghép vào nhau theo tung độ chung C, ứng với hợp chất CuCl. $FeCl_3$.



Hình XIV – 7. Giản đồ pha hệ CuCl – $FeCl_3$ có sự hình thành một hợp chất CuCl . $FeCl_3$

Nói đúng thì trong đa số trường hợp, hợp chất hoá học khi nóng chảy *có phân li một ít*, thí dụ trường hợp của hệ CuCl-$FeCl_3$. Trong trường hợp này, những đường CE và CE' chuyển trơn chu từ đường này sang đường kia : chúng là 2 nhánh của cùng một đường cong và cực đại C không nhọn.

Nếu hợp chất hoá học *rất bền*, khi nóng chảy hoàn toàn không phân li thì ở hai bên ranh giới ứng với hợp chất đó, điều kiện kết tinh của hợp chất rất khác nhau. Điều này được quan sát chẳng hạn trong sự kết tinh của hợp chất K_3Sb (hình XIV–8). Giản đồ này chỉ rằng độ dốc của những đường cong Ct_K và CE tại điểm C không giống nhau và C là một đỉnh nhọn, tức là C là một điểm kì dị của đường cong bắt đầu kết tinh. Trường hợp này hiếm. Hệ K-Sb còn có một hợp chất rắn thứ hai, KSb ứng với cực đại C' bình thường, trơn chu, không có đỉnh nhọn, nghĩa là kém bền hơn K_3Sb.



Hình XIV – 8. Giản đồ pha hệ K – Sb có sự hình thành 2 hợp chất hoá học.

Hệ hai cấu tử có thể hình thành rất nhiều hợp chất hoá học khác nhau. Khi đó giản đồ pha là một tập hợp nhiều giản đồ riêng rẽ có ơtecti đơn giản ghép nối vào nhau theo những tung độ chung ứng với các điểm cực đại (hợp chất hoá học).

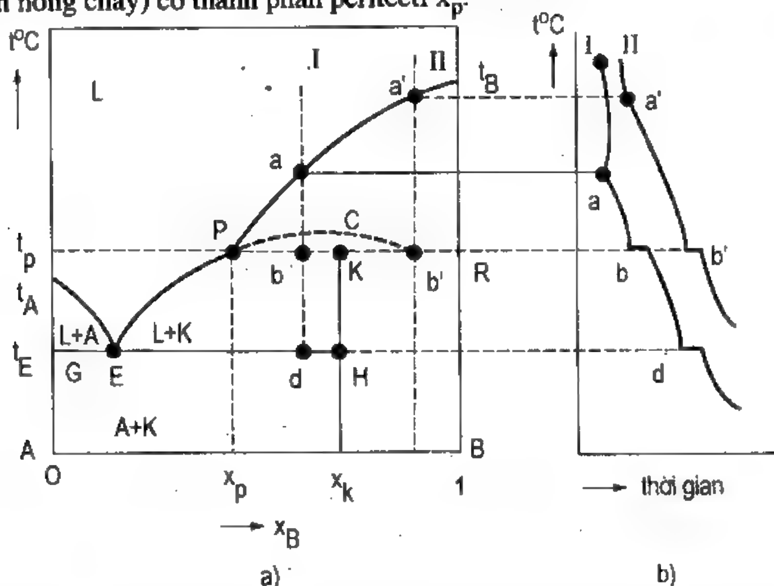
b) *Hợp chất nóng chảy không hoàn nguyên (bị phân huỷ)*

Trong nhiều trường hợp, tinh thể của hợp chất hoá học khi đạt tới một nhiệt độ xác định thì bắt đầu nóng chảy và tách ra thành pha tinh thể và pha lỏng có thành phần khác nhau. Sự nóng chảy này gọi là *nóng chảy không hoàn nguyên* (fusion incongruente) nghĩa là sự nóng chảy trong đó thành phần của pha rắn ban đầu và thành phần của pha lỏng thu được không trùng nhau.

Giản đồ pha của một trong những hệ 2 cấu tử có hợp chất nóng chảy không hoàn nguyên ứng với hình XIV–9. Gọi K là hợp chất.

Những đường lỏng t_p, tức là đường bắt đầu kết tinh của cấu tử B không gặp nhánh đi xuống CE' mà gặp nhánh đi lên EC tức là đường bắt đầu kết tinh của hợp chất K tại điểm P gọi là điểm *peritecti*. Nhánh EC chỉ tồn tại từ E đến P còn PC (chấm chấm) là ảo và cực đại C ứng với thành phần x_k của hợp chất K cũng là một điểm ảo. Như vậy giản đồ pha chỉ có 1 điểm ơtecti E, không có điểm ơtecti E'. Toàn bộ đường lỏng (liquidus) là t_AEPt_B, vùng ở trên đường này là vùng tồn tại của pha lỏng L (dịch nóng chảy), còn đường rắn (solidus) là GEHKR.

Hợp chất rắn nóng chảy không hoàn nguyên K chỉ tồn tại bền ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ peritecti t_p. Khi làm tăng nhiệt độ lên tới t_p, nó phân hủy thành 2 pha: pha tinh thể B, điểm biểu diễn là R và pha lỏng P (dịch nóng chảy) có thành phần peritecti x_p.



Hình XIV–9. a) Giản đồ pha hệ 2 cấu tử có hợp chất nóng chảy không hoàn nguyên ; b) đường nguội.

1) Ta xét quá trình kết tinh của dịch nóng chảy có thành phần ứng với I trên đường thẳng đứng đi qua khoảng giữa điểm P và K. Khi nhiệt độ hạ thấp ứng với điểm a trên đường lỏng t_BP (hình XIV-9a), tinh thể B bắt đầu xuất hiện. Trong khoảng nhiệt độ giữa những điểm a và b, hệ là hệ 2 cấu tử 2 pha 1 biến có điều kiện (vì p = const), $f_{đk} = 3 - 2 = 1$. Khi mới bắt đầu tới điểm b, ứng với nhiệt độ peritecti t_p, ta có một pha rắn R (tinh thể B) và một pha lỏng P, gọi là *hỗn hợp peritecti lỏng* có thành phần peritecti x_p. Lượng tương đối 2 pha này xác định theo quy tắc đòn bẩy:

$$\frac{\text{lượng pha lỏng P}}{\text{lượng tinh thể B (pha R)}} = \frac{bR}{bP}$$

tức là lượng pha lỏng P rõ rệt nhiều hơn lượng tinh thể B.

Cũng từ lúc đó, hợp chất hoá học K có thành phần x_k ứng với điểm K bắt đầu kết tinh và tách ra khỏi pha lỏng P. Hệ trở thành hệ 2 cấu tử 3 pha : 1 pha lỏng P, 1 pha rắn R (tinh thể B) và 1 pha tinh thể K (hợp chất hoá học), do đó hệ là bất biến có điều kiện,

$f_{dk} = 3 - 3 = 0$, nghĩa là nhiệt độ peritecti t_p, thành phần peritecti x_p của pha lỏng P và thành phần x_k của hợp chất (điểm k) phải không đổi.

Vì thành phần x_k của hợp chất chứa nhiều cấu tử B hơn thành phần x_p của pha lỏng P nên khi hợp chất kết tinh từ pha lỏng P và tách ra khỏi pha lỏng P thì thành phần pha lỏng P này thay đổi theo hướng giảm dần cấu tử B.

Để cho thành phần x_p của pha lỏng P không thay đổi trong khi những tinh thể của hợp chất K không ngừng tách ra khỏi pha lỏng P thì những tinh thể của B được hình thành từ trước, bây giờ lại phải hoà tan vào pha lỏng P để bảo đảm cho lượng tương đối của B trong pha lỏng P được giữ không đổi.

Chú ý rằng tại điểm peritecti P cũng như tại điểm otecti E có cân bằng đồng thời giữa pha lỏng với hai pha rắn. Nhưng quá trình kết tinh trong hai trường hợp khác nhau căn bản. Ở nhiệt độ otecti, hai pha rắn kết tinh đồng thời, còn ở nhiệt độ peritecti, một pha rắn kết tinh, còn một pha rắn lại hoà tan. Trên đường nguội (hình XIV – 9b, đường I) ứng với nhiệt độ peritecti t_p (điểm b) có một đoạn thẳng ngang, chứng tỏ t_p không đổi.

Vì lượng tinh thể B ít hơn lượng pha lỏng P nên toàn bộ lượng tinh thể B được hình thành từ trước sẽ hoà tan hết trong pha lỏng P. Khi đó hệ lại trở thành hệ 2 pha gồm pha lỏng và pha tinh thể của hợp chất K. Nhiệt độ của hệ lại tiếp tục hạ thấp và những tinh thể của hợp chất K tiếp tục tách ra khỏi pha lỏng, thành phần này bây giờ biến thiên liên tục theo nhiệt độ, mỗi nhiệt độ ứng với một thành phần xác định của pha lỏng (đường cong PE).

Khi nhiệt độ hạ thấp tới nhiệt độ otecti t_E, hệ (biểu diễn bởi điểm d) gồm có pha lỏng là otecti lỏng E, pha tinh thể K của hợp chất (điểm H), ngoài ra pha tinh thể A (điểm G) cũng bắt đầu xuất hiện. Như vậy hệ lại có 3 pha và trở thành bất biến có điều kiện, nhiệt độ lại không đổi, điều này ứng với đoạn thẳng ngang tại d trên đường nguội I, cho đến khi toàn bộ pha lỏng kết tinh xong, nhiệt độ mới lại tiếp tục hạ thấp.

2) Khi điểm biểu diễn II của pha lỏng ban đầu ở trên một đường thẳng đứng đi qua khoảng giữa điểm K và R thì khi tới a' trên đường lỏng t_BP, tinh thể đầu tiên của B xuất hiện. Tới b' trên nhánh đường rắn KR, những tinh thể của hợp chất rắn H cũng bắt đầu hiện ra, điểm biểu diễn là K. Hệ lại có 3 pha và trở thành bất biến có điều kiện: những tinh thể B hình thành lúc trước lại hoà tan vào pha lỏng P để bảo đảm thành phần x_p của pha lỏng được giữ không đổi trong khi những tinh thể của hợp chất K không ngừng tách ra khỏi pha lỏng P.

Nhưng ở đây vì b' nằm giữa K và R nên theo quy tắc đòn bẩy:

$$\frac{\text{lượng pha lỏng P}}{\text{lượng tinh thể B (pha rắn R)}} = \frac{b'R}{b'P}$$

tức là lượng pha lỏng P rõ rệt ít hơn lượng tinh thể B. Do đó, không phải là tinh thể B hoà tan hết vào pha lỏng P như trong trường hợp I, mà là pha lỏng P sẽ biến hết trước pha tinh thể B. Kết quả ta được một hệ rắn là hỗn hợp những tinh thể B và tinh thể của hợp chất K.

Ghi chú :

1) Điểm peritecti là điểm thấp nhất của đường bắt đầu kết tinh một pha (đường t_BP) và là điểm cao nhất của đường kết tinh một pha khác (đường EP) còn điểm otecti là điểm thấp nhất của cả hai đường kết tinh (đường kết tinh t_AE của A và đường EP của hợp chất K).

2) Thí dụ về hệ có điểm peritecti là hệ $CaSiO_3$-$BaSiO_3$, những cấu tử này hình thành hợp chất $Ca_2BaSi_3O_9$ chỉ bền ở nhiệt độ thấp hơn 1320°C.

II – TRƯỜNG HỢP DUNG DỊCH NƯỚC

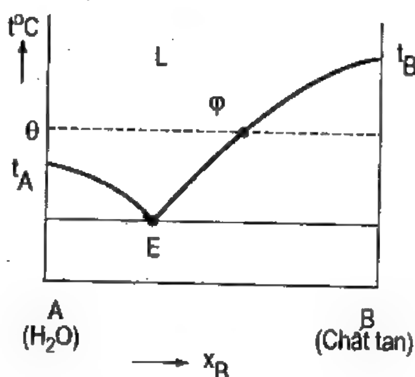
Về đại thể, giản đồ pha của hệ 2 cấu tử nước và chất tan cũng có những dạng tương tự như trên, tức là cũng có những điểm otecti hay điểm cực đại, hay điểm peritecti nhưng với một số đặc điểm riêng.

1. Nước và chất tan không hình thành hợp chất xác định (không hình thành tinh thể ngậm nước hay hidrat), có otecti đơn giản.

Trên hình XIV–10, đường lỏng hay đường bắt đầu kết tinh t_AE gọi là *đường độ tan* của A và đường t_BE gọi là *đường độ tan* của B.

Ở nhiệt độ thường θ (khoảng 25°C), nước (cấu tử A) ở thể lỏng còn đa số chất tan, đặc biệt là các muối nguyên chất (cấu tử B) ở thể rắn. Khi đó nhánh φt_B biểu diễn sự phụ thuộc độ tan của cấu tử B trong nước vào nhiệt độ, từ nhiệt độ thường θ cho đến nhiệt độ nóng chảy t_B của B nguyên chất.

Ở nhiệt độ cao hơn t_B thì A (nước) và B (chất tan nguyên chất ở trạng thái lỏng) hoà tan vào nhau theo bất kì tỉ lệ nào.



Hình XIV–10. Giản đồ pha hệ nước – chất tan có otecti đơn giản.

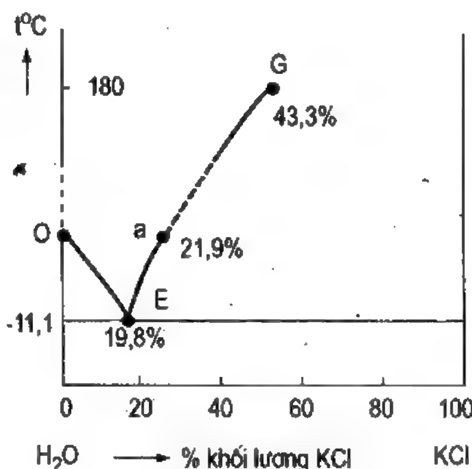
Thấp hơn nhiệt độ thường θ, đường cong độ tan của chất tan B trong nước biểu thị bởi nhánh φE, vậy Et_B là đường cong đầy đủ về độ tan của cấu tử B trong nước. Còn đường liquidus t_AE biểu diễn cân bằng giữa những tinh thể A (nước) với dung dịch bão hoà A gọi là *đường hàn nghiệm.*

Trong những hệ hợp bởi nước và chất tan, điểm otecti E được gọi một cách khác là *điểm cryohidrat*, và otecti rắn, sản phẩm của sự đông đặc (kết tinh) có thành phần đó gọi là *cryohidrat*.

Cần phân biệt *cryohidrat* với tinh thể ngậm nước (cristallohidrat). Trong cryohidrat, ta có, ở dạng sản phẩm rắn, một hỗn hợp 2 pha rắn gồm những tinh thể nước đá và những tinh thể cấu tử B, còn *tinh thể ngậm nước* là một hợp chất hoá học xác định ở thể rắn (1 pha rắn), mỗi tinh thể ngậm nước chứa đồng thời cả nước và cấu tử B liên kết hoá học với nhau.

Vì nước thường dễ bay hơi hơn chất tan nên trong đa số trường hợp, ở p = 1,013 bar, khi tới một nhiệt độ nào đó thấp hơn nhiệt độ nóng chảy t_B của B nguyên chất, dung dịch nước bão hoà B đã sôi và nước (cấu tử A) bay hơi hết trước khi B đạt tới trạng thái lỏng nguyên chất. Do đó giản đồ pha của hệ 2 cấu tử nước và chất tan ít khi được đầy đủ trọn vẹn, đường cong độ tan của B thường không đạt tới điểm t_B, mà bị dừng lại ở điểm G, ứng với nhiệt độ tại đó nước đã bay hơi hết.

Giản đồ pha của một trong những hệ như vậy, hệ H_2O – KCl ứng với hình XIV–11. Tại 1,013 bar ở 0^oC, độ tan của KCl trong nước là 21,9% khối lượng (điểm a), ở 180^oC, dung dịch bão hoà KCl chứa 43,3% KCl sôi và nước bay hơi hết (điểm G), do đó đường cong độ tan EaG của KCl dừng lại ở điểm G.



Hình XIV–11. Giản đồ pha hệ H_2O – KCl có cryohidrat

2. Hỗn hợp sinh hàn

Khi trộn nước đá (hay tuyết) với tinh thể KCl, nước đá tan ra, muối KCl hoà tan vào nước và nếu có đủ lượng nước đá và muối cần thiết sẽ hình thành một hệ 3 pha gồm nước đá, tinh thể KCl và dung dịch nước

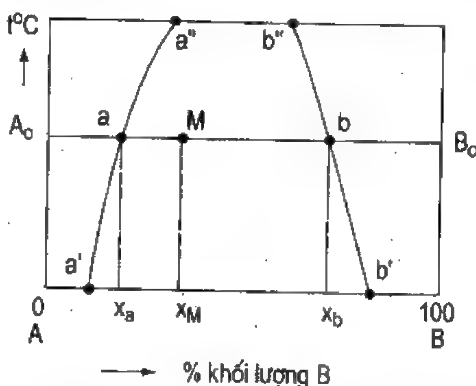
bão hoà KCl. Hệ 2 cấu tử 3 pha này là không biến (bất biến) có điều kiện (vì ở p = const), nghĩa là tồn tại cân bằng đồng thời với nhau ở nhiệt độ cryohiđrat hoàn toàn xác định, – 11,1°C và ứng với thành phần dung dịch 19,8% KCl (thành phần cryohiđrat) cũng hoàn toàn xác định. Do đó chừng nào trong hệ vẫn có 3 pha cân bằng đồng thời thì nhiệt độ được giữ vững ở – 11,1°C. Đó là nguyên tắc của việc dùng những dung dịch nước của những muối có thành phần cryohiđrat để điều chế những hỗn hợp sinh hàn (làm lạnh).

Hệ H_2O – NaCl được dùng phổ biến làm hỗn hợp sinh hàn (nhiệt độ cryohiđrat, –21,2°C, thành phần cryohiđrat, 22,4% khối lượng NaCl). Hệ này ngoài điểm otecti (cryohiđrat) còn có cả điểm peritecti, tức là có sự hình thành một tinh thể ngậm nước NaCl. $2H_2O$, nóng chảy không hoàn nguyên (bị phân hủy) ở + 0,25°C.

§6. HỆ HAI CẤU TỬ CÓ HAI PHA LỎNG. SỰ HOÀ TAN CÓ HẠN CỦA HAI CHẤT LỎNG VÀO NHAU

1. Trường hợp 1 : không có điểm hoà tan tới hạn (hình XIV–12)

Tại một nhiệt độ t xác định ta xuất phát từ A nguyên chất điểm biểu diễn là A_o và thêm dần B sẽ được một dung dịch của A ngày càng giàu B. Điểm biểu diễn của hệ chuyển dịch dần trên đường thẳng ngang đi qua A_o và t = const. Tới điểm a, dung dịch trở thành bão hoà chất B có thành phần x_a và bắt đầu xuất hiện giọt đầu tiên của lớp lỏng thứ hai có thành phần x_b hoàn toàn xác định và biểu diễn bởi điểm b.



Hình XIV–12. Sự hoà tan có hạn của 2 chất lỏng A và B không có điểm hoà tan tới hạn

Nếu tiếp tục thêm B thì điểm biểu diễn M của hệ tổng quát chuyển dịch trên đường thẳng ngang ab nhưng thành phần x_a và x_b của 2 lớp lỏng cân bằng không đổi. Sự thêm B không làm thay đổi thành phần 2 pha lỏng cân bằng, chỉ làm thay đổi lượng tương đối của chúng. Thực vậy, theo quy tắc đòn bẩy, lượng tương đối của lớp cũ (điểm a) và lớp mới (điểm b) tỉ lệ nghịch với những khoảng cách Ma và Mb, nghĩa là nếu thêm dần B thì lượng lớp cũ giảm dần trong khi lượng lớp mới tăng dần. Khi thêm đủ B để điểm M tới b thì lớp cũ thực tế mất hẳn, chỉ còn lại lớp mới và từ lúc đó, hệ lại trở thành 1 pha, sự tiếp tục thêm B không gây ra lớp mới nào khác.

Ngược lại, nếu xuất phát từ B nguyên chất (điểm B_0) ta thêm dần A ở t = const, sẽ được một dung dịch của B ngày càng giàu A. Điểm biểu diễn của hệ tổng quát chuyển dịch dần trên đường thẳng ngang B_0b. Tới b, dung dịch trở thành bão hoà A, ứng với thành phần x_b và hệ bắt đầu cho tách ra lớp lỏng mới có thành phần x_a hoàn toàn xác định, lượng lớp mới ngày càng tăng, khi tới điểm a thì lớp cũ thực tế mất hẳn v.v...

Tóm lại ở t = const, hệ 2 chất lỏng là đồng thể (1 pha lỏng) từ A_0 đến a và từ b đến B_0 ; hệ là dị thể (tách ra làm 2 pha lỏng) từ a đến b. Hai điểm a và b gọi là *điểm liên hợp* và đường thẳng ab gọi là *đường liên hợp* hay *đường đồng nút*.

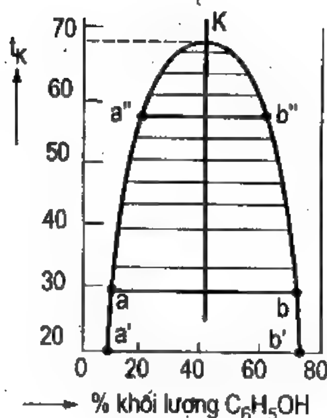
Khi nhiệt độ t thay đổi, điểm a sẽ vẽ nhánh đường cong a' a a" (biểu thị độ tan của B trong A) còn điểm b sẽ vẽ nhánh b'bb" (biểu thị độ tan của A trong B). Những nhánh đường cong đó gọi là *đường cong chia lớp*. Vùng bên trong những nhánh đó là vùng dị thể 2 lớp ; ở ngoài là vùng đồng thể (1 lớp).

2. Trường hợp 2 : có điểm hoà tan tới hạn trên (hình XIV–13)

Trong nhiều trường hợp, khi t tăng, độ tan lẫn nhau của 2 chất lỏng tăng theo, hai nhánh đường cong chia lớp lại gần nhau, có thể gặp nhau tại điểm K gọi là *điểm hoà tan tới hạn trên*. Tại điểm này, thành phần 2 lớp trở thành bằng nhau. Nhiệt độ t_K ứng với điểm K gọi là *nhiệt độ hoà tan tới hạn trên*. Cao hơn nhiệt độ này, vùng chia lớp mất hẳn đi, hai

chất lỏng hoà tan hoàn toàn vào nhau theo bất kỳ tỉ lệ nào (hình XIV – 13). Như vậy, đường cong chia lớp a' K b' chia giản đồ ra làm 2 vùng : vùng bên trong đường cong là vùng chia lớp (2 pha), vùng ngoài đường cong là vùng đồng thể (1 pha).

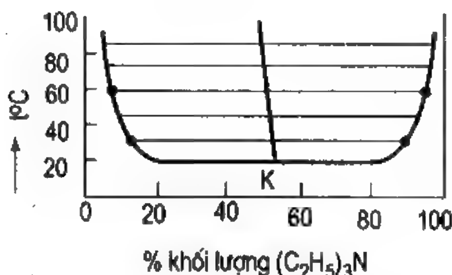
Thí dụ, đối với hệ nước – phenol, thành phần 2 lớp là 8% và 70% khối lượng ở 15^oC, điểm hoà tan tới hạn trên ứng với 66^oC và có thành phần 34% phenol.



Hình XIV –13. Hệ nước – phenol có điểm hoà tan tới hạn trên

3. Trường hợp 3 : có điểm hoà tan tới hạn dưới (hình XIV – 14)

Những nhánh đường cong chia lớp gặp nhau ở phía nhiệt độ thấp. Khi đó, cực tiểu K của đường cong chia lớp gọi là *điểm hoà tan tới hạn dưới*. Những trường hợp này hiếm hơn trường hợp trên. Thí dụ, hệ nước – trietylamin có $t_K = 18,5^oC$.



Hình XIV –14. Hệ nước - trietylamin có điểm hoà tan tới hạn dưới

4. Trường hợp 4 : có điểm hoà tan tới hạn trên và dưới khép kín (hình XIV–15)

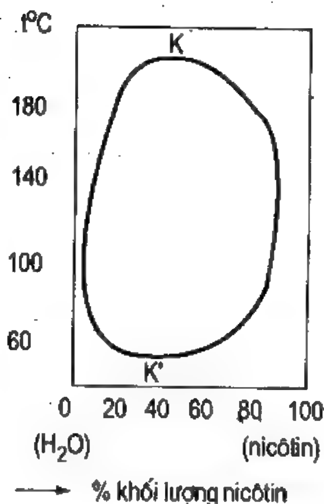
Hai nhánh đường cong chia lớp có thể hình thành một đường cong khép kín có điểm hoà tan tới hạn trên (K) và dưới (K').

Thí dụ hệ nước - nicotin ($C_{10}H_{14}N_2$) có K và K' cùng ứng với 32% khối lượng nicotin, nhưng $t_K = 210^oC$ và $t_K' = 61^oC$.

5. Quy tắc đường kính thẳng

Năm 1886, nhà bác học Nga Y.F. Alecxêep đã tìm ra một quy tắc gần đúng, gọi là *quy tắc đường kính thẳng*, theo quy tắc này, *trung bình cộng của thành phần 2 pha lỏng cân bằng ở các nhiệt độ khác nhau được phân bố trên một đường gần thẳng gọi là đường kính thẳng đi qua điểm hoà tan tới hạn.*

Thí dụ, trên hình XIV – 13, trung điểm của những đoạn thẳng đồng nút ab, a'b', a"b",... hợp thành một đường gần thẳng đi qua điểm hoà tan tới hạn K.



Hình XIV – 15. Hệ nước nicôtin có vùng chia lớp khép kín

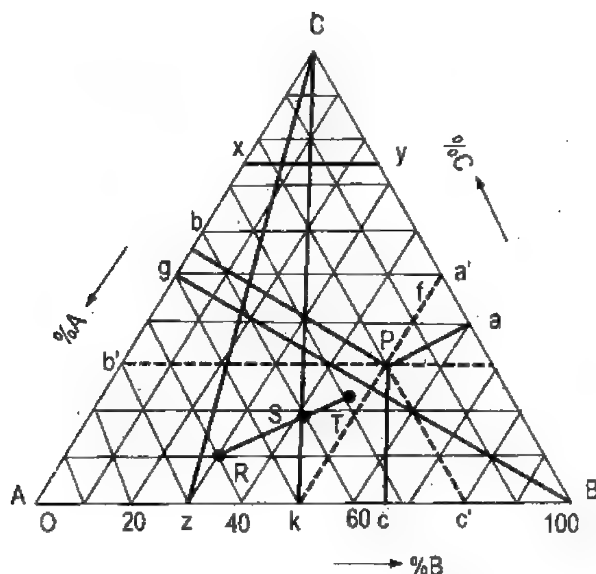
Quy tắc Alecxêep chỉ áp dụng khi thành phần biểu thị bằng % khối lượng, không áp dụng cho trường hợp thành phần biểu thị bằng % mol.

D – GIẢN ĐỒ PHA HỆ BA CẤU TỬ

§7. NHỮNG CÁCH BIỂU THỊ THÀNH PHẦN HỆ BA CẤU TỬ

Thành phần hệ 3 cấu tử A,B,C thường được biểu diễn bằng một tam giác đều cạnh ABC (hình XIV – 16). Từ các đỉnh, hạ những đường cao Af, Bg, Ck rồi chia mỗi đường cao làm 10 đoạn bằng nhau (mỗi đoạn này lại chia làm 10 đoạn bằng nhau, nhỏ hơn), qua mỗi vạch đó kẻ những đường thẳng song song với cạnh của tam giác ABC sẽ được một mạng lưới tam giác.

Dùng mạng lưới này có thể biểu diễn một cách đơn giản thành phần của hệ 3 cấu tử. Ba đỉnh tam giác ứng với 3 cấu tử A,B,C nguyên chất. Mỗi cạnh ứng với một hệ 2 cấu tử ghi ở 2 đỉnh mà cạnh đó nối liền (hoàn toàn không có cấu tử thứ ba). Mỗi điểm bên trong tam giác ứng với một thành phần xác định của hệ 3 cấu tử. Ngược lại mỗi thành phần xác định của hệ 3 cấu tử ứng với một điểm bên trong tam giác. Thành phần này có thể biểu thị theo 2 phương pháp khác nhau.



Hình XIV–16. Tam giác Gipxơ – Rôzơbôm để biểu diễn thành phần hệ 3 cấu tử

1. *Phương pháp Gipxơ* dựa trên thuộc tính của tam giác đều là *tổng 3 khoảng cách từ một điểm P bất kì trong tam giác đến 3 cạnh bằng đường cao của tam giác*. Có thể thiết lập dễ dàng thuộc tính đó như sau (hình XIV – 17).

Gọi α là độ dài của cạnh tam giác đều ABC và h là độ dài của đường cao Ck. Diện tích S của tam giác ABC là :

$$S = \frac{1}{2}\alpha h$$

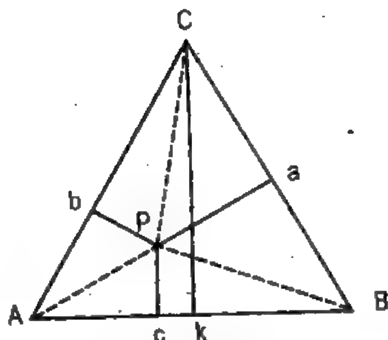
Từ một điểm P bất kì bên trong tam giác, hạ 3 đoạn thẳng đứng Pa, Pb, Pc xuống 3 cạnh tam giác.

Tổng diện tích 3 tam giác con PBC, PCA, PAB bằng diện tích tam giác ABC và bằng :

$$S = \frac{1}{2}\alpha(Pa + Pb + Pc) = \frac{1}{2}\alpha h$$

từ đó :

$$Pa + Pb + Pc = h$$



Hình XIV – 17. Một thuộc tính của tam giác đều cạnh

Nếu quy ước độ dài đường cao của tam giác ứng với 1 hoặc 100, thí dụ bằng 100, thì độ chứa của mỗi cấu tử trong hệ 3 cấu tử bằng độ dài của khoảng cách tới cạnh đối diện với đỉnh của cấu tử. Thí dụ, trên hình (XIV-16) điểm P ứng với thành phần 20% cấu tử A (đoạn Pa), 50% cấu tử B (đoạn Pb) và 30% cấu tử C (đoạn Pc). Khi dùng theo phương pháp Gipxơ thì tam giác biểu diễn thành phần hệ 3 cấu tử thường gọi là *tam giác Gipxơ*.

2. *Tam giác Rôzơbôm dùng theo phương pháp Rôzơbôm,* phương pháp này sử dụng thuộc tính của tam giác đều là *tổng 3 đoạn thẳng vẽ từ một điểm P bất kì trong tam giác song song với cạnh đối diện với đỉnh cấu tử bằng độ dài của cạnh tam giác.* Nếu quy ước độ dài của cạnh tam giác ứng với 1 hoặc 100 thì điểm P trên hình XIV-16 ứng với thành phần 20% cấu tử A (đoạn Pa'), 50% cấu tử B (đoạn Pb'), 30% cấu tử C (đoạn Pc').

Chú ý rằng $Pa' = c'B$, $Pb' = Ak$, $Pc' = kc'$, do đó :

$$Pa' + Pb' + Pc' = c'B + Ak + kc' = AB = 100$$

Tùy theo trường hợp có thể quy ước AB = 100% khối lượng hoặc 100% mol.

Có hai định lí dành riêng cho những giản đồ tam giác về thành phần.

Định lí 1. Một đường thẳng bất kì đi qua một đỉnh tam giác có thuộc tính là mọi điểm của nó đều ứng với một tỉ lệ không đổi về độ chứa của 2 cấu tử kia.

Thí dụ, đường thẳng Cz (hình XIV – 16) ứng với những hệ trong đó độ chứa % của 2 cấu tử A và B tỉ lệ với nhau theo 7:3.

Định lí 2. Một đường thẳng bất kì song song với một cạnh tam giác có thuộc tính là mọi điểm của nó đều ứng với một độ chứa không đổi của cấu tử biểu diễn bởi đỉnh đối diện với cạnh đó. Thí dụ, đường thẳng xy (hình XIV – 16) ứng với những hệ trong đó độ chứa của cấu tử C là 75%.

Quy tắc đòn bẩy cũng áp dụng cho giản đồ hệ 3 cấu tử giống như nó đã áp dụng cho hệ 2 cấu tử. Thí dụ nếu điểm S (hình XIV–16) ứng với thành phần tổng quát của hệ và hệ tách ra thành hai pha biểu diễn bởi những điểm R và T thì :

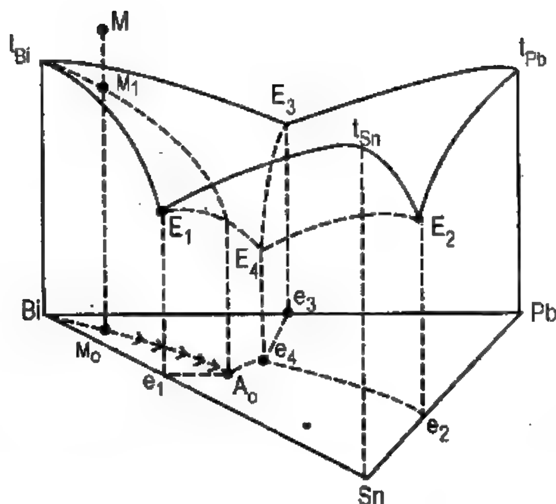
$$\frac{\text{lượng pha R}}{\text{lượng pha T}} = \frac{ST}{SR}$$

Ghi chú. Trong một số trường hợp, thành phần hệ 3 cấu tử được biểu diễn trong những *tọa độ vuông góc,* điều này làm cho việc tính lượng của mỗi pha riêng rẽ được đơn giản rất nhiều. Cách này thường dùng để biểu diễn thành phần của hệ 2 muối khi có 1 ion chung.

§8. HỆ BA CẤU TỬ HÌNH THÀNH HỖN HỢP ƠTECTI BẬC BA

Thành phần hệ 3 cấu tử được biểu diễn bằng tam giác đều cạnh. Nhiệt độ được ghi trên những trục thẳng góc với mặt phẳng tam giác hợp thành một mô hình không gian dưới dạng một lăng trụ tam giác. Mỗi mặt lăng trụ là một giản đồ pha của một hệ 2 cấu tử tương ứng, còn những điểm bên trong thể tích lăng trụ thì biểu diễn những hệ 3 cấu tử.

Ta xét trường hợp đơn giản nhất khi 3 cấu tử A, B, C không hình thành hợp chất hoá học, không hình thành dung dịch rắn và cũng không có sự chia lớp trong pha lỏng. Hình XIV–18 biểu diễn dạng của một giản đồ không gian như vậy đối với hệ Bi–Sn–Pb (để đơn giản, ta giả thiết trong hệ này không có sự hình thành dung dịch rắn; thực ra hệ Sn – Pb có hình thành dung dịch rắn, song ta bỏ qua).

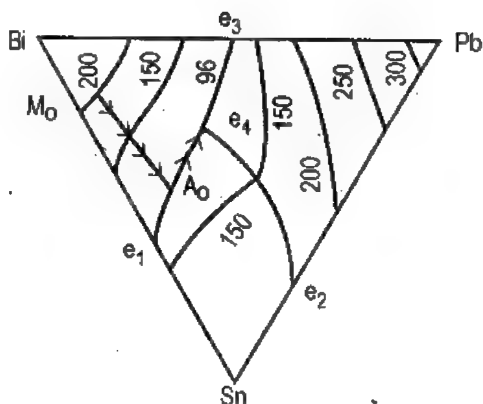


Hình XIV-18. Giản đồ pha không gian hệ Bi – Sn – Pb có otecti bậc ba

Mặt bên trái của lăng trụ biểu diễn giản đồ của hệ bậc hai Bi-Sn có otecti E_1, mặt bên phải biểu diễn giản đồ của hệ Sn-Pb có otecti E_2 và mặt sau biểu diễn giản đồ của hệ Bi-Pb, có otecti E_3. Các otecti E_1,E_2,E_3 đều là *otecti bậc hai*, nghĩa là của hệ 2 cấu tử.

Trong hệ ba cấu tử Bi–Sn–Pb có một *otecti bậc ba* E_4 với thành phần hợp kim dễ nóng chảy nhất của hệ bậc ba đã cho, hợp kim đó có nhiệt độ nóng chảy 96°C và chứa 52,5%Bi, 32%Pb và 15,5%Sn. Những bề mặt t_{Bi} E_1 E_4 E_3, t_{Sn} $E_2E_4E_1$ và $t_{Pb}E_3E_4E_2$ là những bề mặt liquidus và cho biết cấu tử nào của hợp kim và ở nhiệt độ nào thì bắt đầu kết tinh từ hỗn hợp lỏng có thành phần đã cho. Bề mặt t_{Bi} E_1 E_4 E_3 là *vùng* (*miền* hay *trường*) kết tinh của Bi, bề mặt t_{Sn} $E_2E_4E_1$ là vùng kết tinh của Sn và bề mặt t_{Pb} $E_3E_4E_2$ là vùng kết tinh của Pb. Phần không gian ở dưới những bề mặt đó là vùng tồn tại những hệ 2 pha gồm dịch nóng chảy (pha lỏng) và pha tinh thể của kim loại tương ứng.

Nếu cắt giản đồ không gian bằng những mặt phẳng ngang tại những nhiệt độ khác nhau và chiếu những đường cắt của những mặt phẳng đó với những bề mặt liquidus lên mặt đáy của hình lăng trụ sẽ thu được những đường đẳng nhiệt của hình chiếu cho phép suy đoán về trắc độ của những bề mặt liquidus và nghiên cứu quá trình kết tinh của dịch nóng chảy (hình XIV–19).



Hình XIV–19. Giản đồ pha tam giác hệ Bi–Sn–Pb có ơtecti bậc ba

Những điểm e_1, e_2, e_3, đặc trưng cho thành phần của những ơtecti bậc hai tương ứng. Điểm e_4 ứng với thành phần của ơtecti bậc ba.

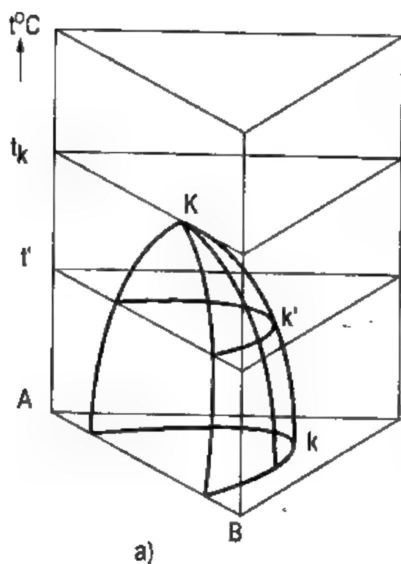
§9. SỰ HOÀ TAN CÓ HẠN CỦA BA CHẤT LỎNG

1. Trường hợp chỉ có 1 cặp chất lỏng hoà tan có hạn vào nhau

Xét hệ 3 cấu tử lỏng A, B, C. Giả thử A và C hoà tan không hạn chế vào nhau, cả B và C cũng vậy, còn A và B thì hoà tan có hạn vào nhau. Ở t,p const, nếu trộn A và B vào nhau thì sẽ hình thành 2 lớp lỏng tại những thành phần xác định bởi những điểm a và b trên cạnh AB của giản đồ tam giác (hình XIV–20).

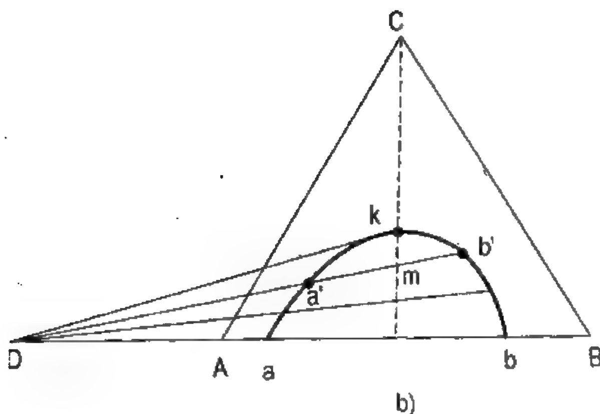
Thêm vào hệ 2 cấu tử đó cấu tử thứ ba C, cấu tử này hoà tan riêng rẽ được vào 2 lớp lỏng, kết quả là có sự hình thành 2 dung dịch lỏng 3 cấu tử tự cân bằng với nhau gọi là những *dung dịch liên hợp* của nhau. Bằng cách thêm những lượng khác nhau của cấu tử C, có thể thu được một dãy

những dung dịch liên hợp bậc ba (dung dịch bậc ba là dung dịch 3 cấu tử). Nối liền những điểm của giản đồ tam giác ứng với thành phần của những dung dịch liên hợp, ta được đường cong chia lớp akb (hình XIV–20b). Đường cong này chia giản đồ tam giác thành 2 vùng đồng thể và dị thể. Mọi hỗn hợp của 3 cấu tử A,B,C, mà thành phần biểu diễn bởi điểm m ở bên trong vùng dị thể đều tách ra thành 2 dung dịch bậc ba liên hợp cân bằng với nhau, thành phần biểu diễn bởi những điểm a' và b'. Khi thêm cấu tử C thì độ tan lẫn nhau của hai cấu tử A và B tăng lên. Kết quả là thành phần 2 dung dịch bậc ba liên hợp dần dần khác nhau ít đi, cuối cùng khi đạt tới điểm K gọi là *điểm hoà tan tới hạn*, thì thành phần hai dung dịch trở thành bằng nhau.



Hình XIV–20. Giản đồ pha hệ 3 chất lỏng có một cặp hoà tan có hạn vào nhau : a) giản đồ không gian ; b) giản đồ tam giác ở một nhiệt độ xác định

Trong nhiều trường hợp, thành phần những dung dịch liên hợp ứng với điểm m bên trong đường cong chia lớp có thể xác định gần đúng dựa vào *quy tắc Taraxencôp*, theo quy tắc này, *nếu kéo dài những đường thẳng đồng nút* (hay đường liên hợp, tức là những đường thẳng nối liền những điểm như m và a', b') *thì chúng sẽ cắt nhau xấp xỉ tại một điểm D* (hình XIV–20b). Một trong những đường đồng nút là đoạn ab của một cạnh tam giác, do đó giao điểm D của mọi đường đồng nút nằm trên đường kéo dài của một cạnh tam giác. Từ điểm D nếu vạch tiếp tuyến với đường cong chia lớp aa' b'b sẽ được điểm hoà tan tới hạn K. Quy tắc Taraxencôp cho phép xác định thành phần các pha bằng đồ thị.



b)

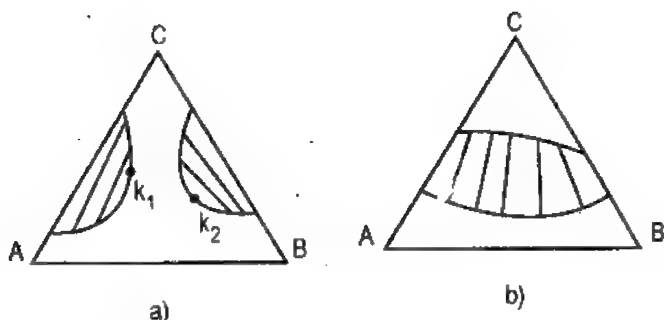
Khi tăng nhiệt độ thì độ tan lẫn nhau của các cấu tử thay đổi và khi đạt tới nhiệt độ tới hạn t_K thì hệ trở thành đồng thể ở mọi thành phần, tức là 3 cấu tử lỏng hoà tan hoàn toàn vào nhau (hình XIV–20a).

Trong giản đồ không gian hệ 3 cấu tử lỏng, vùng đồng thể và dị thể được phân cách nhau bởi bề mặt chia lớp. Đường cong kk'K là quỹ tích các điểm tới hạn ở những nhiệt độ khác nhau.

Ghi chú. Khi thêm cấu tử thứ ba vào hệ 2 chất lỏng chỉ hoà tan có hạn vào nhau, nếu cấu tử thứ ba hoà tan được riêng rẽ vào cả hai chất lỏng thì độ tan lẫn nhau của 2 chất lỏng này sẽ được tăng lên. Đó là trường hợp của giản đồ XIV-20 đã xét ở trên. Nếu cấu tử thứ ba chỉ hoà tan được vào một trong 2 chất lỏng thì độ hoà tan lẫn nhau của 2 chất lỏng này giảm đi.

2. Trường hợp có 2 hay 3 cặp chất lỏng hoà tan có hạn vào nhau

Trong hệ lỏng 3 cấu tử A,B,C, có thể có 2 cặp chất lỏng thí dụ cặp A và C tan có hạn vào nhau, cặp B và C cũng vậy, còn hai chất lỏng A và B thì hoà tan không hạn chế vào nhau. Một trong những giản đồ pha hệ lỏng 3 cấu tử như vậy ứng với hình XIV-21a và cho thấy có 2 vùng chia lớp với 2 điểm tới hạn k_1 và k_2.

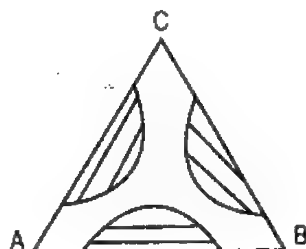


Hình XIV–21. Giản đồ pha hệ 3 chất lỏng mà 2 cặp hoà tan có hạn vào nhau

Hệ nước – rượu etylic – nitril của axit sucxinic ở nhiệt độ trong khoảng 20°C và 30°C được biểu diễn bằng một giản đồ tương tự như hình XIV–21a.

Hệ benzen – bromofoc – axit fomic được biểu diễn bằng một giản đồ giống như hình XIV-21b.

Hình XIV–22 ứng với trường hợp 3 chất lỏng A,B,C mà cả 3 cặp A–B, B–C và C–A đều hoà tan có hạn vào nhau. Thí dụ hệ Fe–Zn, Pb hoặc hệ nước – ete – nitril của axit sucxinic v.v...



Hình XIV–22. Giản đồ pha hệ 3 chất lỏng hoà tan có hạn vào nhau từng đôi một

CHƯƠNG XV

HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT, HẤP PHỤ

§1. ĐẠI CƯƠNG VỀ SỨC CĂNG BỀ MẶT VÀ HẤP PHỤ

Hiện tượng bề mặt và hấp phụ có ý nghĩa to lớn về mặt lí thuyết cũng như thực tiễn, đặc biệt trong động học của nhiều quá trình hoá học và trong xúc tác dị thể.

Lôvit là người đầu tiên (1785) dùng than củi để làm sạch dung dịch khỏi chất bẩn. N.Đ.Zêlinxki là người đầu tiên dùng than hoạt tính để hút các chất độc hại.

1. Sức căng bề mặt

Lớp bề mặt của một chất luôn luôn có những thuộc tính khác ít nhiều so với phần bên trong của nó. Thí dụ, ở bề mặt phân chia chất lỏng – không khí – những phân tử chất lỏng ở lớp bề mặt chịu một sức hút từ phía những phân tử bên trong lớn hơn là từ phía các phân tử khí vì các phân tử khí này ở trạng thái loãng, rất xa nhau.

Sức hút đó phản ánh sự tồn tại áp suất nội của chất lỏng thường rất lớn (có thể tới hàng nghìn bar), có xu hướng kéo các phân tử vào bên trong chất lỏng theo hướng vuông góc với bề mặt, làm giảm bề mặt đến mức tối thiểu trong những điều kiện đã cho.

Để làm tăng bề mặt chất lỏng, phải tiêu tốn công để thắng các lực phân tử gây nên áp suất nội. Độ lớn của công này, quy về $1cm^2$ bề mặt gọi là *sức căng bề mặt*, kí hiệu là σ và biểu thị bằng ec/cm^2. Vì ec = đin.cm nên σ cũng có thể biểu thị bằng đin/cm. Như vậy sức căng bề mặt có thể biểu thị như là *lực trên đơn vị độ dài* hoặc như *năng lượng trên đơn vị diện tích*. Sức căng bề mặt có vai trò trong các hiện tượng bề mặt như áp suất có vai trò trong các hiện tượng thể tích. Thí dụ công giãn nở thể tích $\delta A = pdV$ còn công tăng diện tích bề mặt một lượng ds bằng $\delta A' = \sigma ds$. Theo nguyên lí I, $dU = \delta Q + \delta A$; đối với quá trình cân bằng $\delta Q = TdS$, còn $\delta A = -pdV + \delta A'$. Đối với lớp bề mặt, không có những hiệu ứng thể tích, do đó $pdV = 0$, chỉ có những hiệu ứng bề mặt, do đó :

$$dU = TdS + \sigma ds \quad \text{(XV.1)}$$

Đối với hệ có số mol thay đổi, còn phải thêm số hạng $\Sigma\mu_i dn_i$ vào dU của lớp bề mặt :

$$dU = TdS + \sigma ds + \Sigma\mu_i dn_i \quad \text{(XV.2)}$$

Dưới ảnh hưởng sức căng bề mặt, khối lượng chất lỏng sẽ hướng tới có dạng hình cầu vì bề mặt hình cầu là bề mặt bé nhất đối với một thể tích đã cho.

Lượng chất lỏng càng bé, hiệu ứng đó càng rõ. Những giọt chất lỏng đủ bé có hình cầu ngay trong môi trường khí, thí dụ những giọt mưa hay sương mù. Thủy ngân có sức căng bề mặt đặc biệt cao ($\sigma = 472$ ec/cm^2 ở 20^{o}C đối với Hg, trong khi $\sigma = 73$ ec/cm^2 đối với nước và $\sigma = 29$ ec/cm^2 đối với benzen ở 20^{o}C) nên Hg rất dễ hình thành những giọt hình cầu.

2. Hấp phụ

a) *Định nghĩa.* Sự *hấp phụ* (dương) là sự tập tụ chất trên bề mặt phân chia hai pha thể tích (rắn–lỏng, rắn–khí, lỏng–khí). Chất mà trên bề mặt của nó sự hấp phụ xảy ra gọi là *chất hay vật hấp phụ*, còn chất được tập tụ ở bề mặt phân chia gọi là *chất bị hấp phụ*.

Bề mặt tính đối với 1 gam vật hấp phụ gọi là *bề mặt riêng* của nó. Những vật không có lỗ xốp có bề mặt riêng từ vài m^2/g đến vài trăm m^2/g. Những vật có hệ thống lỗ xốp và mao mạch phát triển như than hoạt tính, silicagien, zêôlit v.v... có thể có bề mặt riêng tới trên 1000m^2/g.

b) *Lực hấp phụ.* Người ta phân biệt *hấp phụ vật lí* hay *hấp phụ Van đe Van* và *hấp phụ hoá học* hay hoá *hấp phụ*.

Trong *hấp phụ vật lí*, các phân tử bị hấp phụ liên kết với những tiểu phân (nguyên tử, phân tử, ion) ở bề mặt vật hấp phụ bởi những *lực Van đe Van yếu* có cùng bản chất với những lực quy định sự sai lệch của khí thực so với khí lí tưởng và gây nên sự ngưng tụ của khí thành chất lỏng. Sự hấp phụ vật lí luôn luôn thuận nghịch.

Thường cũng có sự hình thành *liên kết hidro* giữa phân tử bị hấp phụ và những ion hay nhóm thích hợp (như OH) trên bề mặt vật hấp phụ. Năng lượng liên kết hidro thường rất bé, thấp hơn 41,8kJ/mol.

Trong *hấp phụ hoá học,* có những lực hoá trị mạnh (liên kết ion, liên kết cộng hoá trị, liên kết phối trí), liên kết những phân tử bị hấp phụ với những tiểu phân của vật hấp phụ thành những *hợp chất bề mặt.* Năng lượng những liên kết này có thể tới hàng trăm kJ/mol.

c) *Hấp phụ và giải hấp phụ.* Trong *hấp phụ vật lí,* chất bị hấp phụ có xu hướng chiếm toàn bộ bề mặt của vật hấp phụ. Nhưng nó bị quá trình ngược cản trở, đó là sự *giải hấp phụ* (hay *khử hấp phụ*). Giải hấp phụ là quá trình các phân tử bị hấp phụ rời bỏ bề mặt vật hấp phụ.

Đối với *hấp phụ hoá học,* do các lực hoá trị mạnh quy định nên sự giải hấp phụ xảy ra rất khó. Ở đây, sự giải hấp phụ thực chất là phải phá vỡ liên kết mạnh giữa những phân tử bị hấp phụ với những tiểu phân của lớp bề mặt, điều này thường làm biến đổi về mặt hoá học chất bị giải hấp phụ. Do đó hấp phụ hoá học thường không thuận nghịch. Sự hấp phụ oxi trên than là một thí dụ điển hình cho hấp phụ hoá học. Khi thực hiện sự giải hấp phụ bằng cách đun nóng thì không phải oxi rời khỏi bề mặt mà là các oxit của cacbon.

d) *Ảnh hưởng của nhiệt độ lên hấp phụ.* Hấp phụ vật lí và hoá học đều *tỏa nhiệt,* yếu ở hấp phụ vật lí (vài kJ/mol) mạnh ở hấp phụ hoá học (có thể tới hàng trăm kJ/mol, vào cỡ hiệu ứng nhiệt của phản ứng hoá học). Vì sự hấp phụ tỏa nhiệt, nên, theo nguyên lí chuyển dịch cân bằng, lượng chất bị hấp phụ phải giảm khi nhiệt độ tăng.

Tuy nhiên, ở nhiệt độ thấp, hấp phụ hoá học thường diễn ra chậm và khi nhiệt độ tăng thì tốc độ hấp phụ có thể tăng theo. Điều này có liên quan đến *hàng rào hoạt hoá* (41,8–125,4kJ/mol) đặc trưng cho tương tác hoá học giữa các phân tử bị hấp phụ và các tiểu phân của lớp bề mặt (về hàng rào hoạt hóa, xem phần Động hoá học).

Hấp phụ hoá học mà tốc độ phụ thuộc vào hàng rào hoạt hoá gọi là *hấp phụ hoạt hóa.* Hấp phụ hoá học *có thể* là hấp phụ hoạt hoá nhưng không phải bao giờ cũng là hấp phụ hoạt hoá.

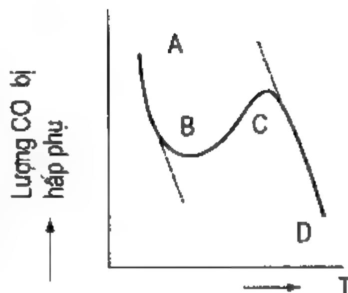
Hình XV–1 mô tả sự phụ thuộc của lượng khí CO bị hấp phụ trên bề mặt kim loại paladi vào nhiệt độ T (tại áp suất p = 150mmHg không đổi). Ở T thấp, bắt đầu xảy ra trước tiên sự hấp phụ vật lí; khi T tăng, nó giảm (nhánh AB của đường cong).

Khi T tiếp tục tăng, thì đường cong đạt cực tiểu tại B, tại đó có sự chuyển từ hấp phụ vật lí sang hấp phụ hoạt hoá và hấp phụ hoạt hoá tăng theo nhiệt độ (nhánh BC). Tới cực đại C, hấp phụ hoạt hoá đạt tới trạng thái cân bằng, từ đó giá trị của lượng CO bị hấp phụ hoá học giảm theo nhánh CD khi T tăng.

Sự tồn tại những cực tiểu và cực đại trên đường biểu diễn chứng tỏ có những quá trình hoạt hoá đã tham gia vào quá trình hấp phụ.

e) *Những cách nghiên cứu sự hấp phụ*: Không tùy thuộc vào việc hấp phụ là vật lí hay hoá học, người ta nghiên cứu : 1) sự hấp phụ trên bề mặt chất lỏng (hay dung dịch) ; 2) sự hấp phụ khí hay hơi trên bề mặt vật rắn ; 3) sự hấp phụ chất tan từ dung dịch lên bề mặt vật rắn nhúng vào dung dịch.

Sức căng bề mặt chỉ có vai trò quan trọng trong sự hấp phụ lên bề mặt chất lỏng hay dung dịch. Đối với vật rắn, không có phương pháp chính xác, đủ tin cậy để đo sức căng bề mặt.



Hình XV–1. Sự phụ thuộc của lượng khí CO bị hấp phụ trên paladi vào T ở p = const

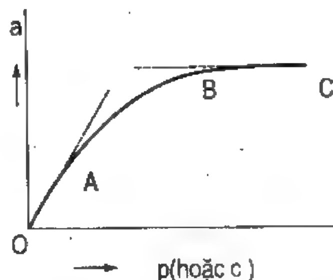
Có thể nghiên cứu sự phụ thuộc của lượng a chất bị hấp phụ vào nhiệt độ T ở áp suất cân bằng p không đổi hoặc ở nồng độ cân bằng c không đổi. Đường biểu diễn a = f(T) ở p = const gọi là đường *đẳng áp hấp phụ* và ở c = const gọi là đường *đẳng nồng (độ) hấp phụ*. Đường cong trên hình XV–1 chính là một dạng (phức tạp) của đường đẳng áp hấp phụ (phức tạp vì có thêm quá trình hoạt hóa).

Phổ biến hơn, người ta đặc trưng sự hấp phụ bằng sự phụ thuộc của lượng a chất bị hấp phụ vào áp suất cân bằng p hoặc nồng độ cân bằng c của chất đó trong pha thể tích khi có cân bằng hấp phụ ở T = const. Đường biểu diễn a = f(p) hoặc a = f(c) ở T = const gọi là đường *đẳng nhiệt hấp phụ*.

3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ – Định luật Henry. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Phrôinlich

Việc nghiên cứu những đường đẳng nhiệt có tầm quan trọng hàng đầu và mọi thuyết về hấp phụ đều phải giải quyết ưu tiên vấn đề này.

Hình XV–2 là một trong những dạng điển hình (dạng Lăngmua) của đường đẳng nhiệt hấp phụ gồm hai phần thẳng và một phần cong.



Hình XV–2. Một dạng điển hình (dạng Lăngmua) của đường đẳng nhiệt hấp phụ

Phần thẳng nghiêng OA cho thấy *ở vùng áp suất (hoặc nồng độ) thấp, độ hấp phụ tỉ lệ bậc nhất với áp suất (hoặc nồng độ)*. Đó là *vùng định luật Henry.*

Phần thẳng BC gần như nằm ngang, song song với trục hoành ứng với p (hay c) lớn : lúc đó bề mặt vật hấp phụ đã hoàn toàn bão hoà bởi chất bị hấp phụ, lượng chất này (tức độ hấp phụ) không tăng hơn nữa.

Phần cong trung gian AB có dạng hơi giống đường *parabol* nên Phrôinlich (Freundlich) đã đưa ra phương trình kinh nghiệm sau để biểu diễn nó :

$$a = \frac{x}{m} = kp^{1/n} \qquad \text{(XV.3)}$$

x là lượng (số gam hay số mol) chất khí bị hấp phụ ; m là khối lượng (gam) vật hấp phụ ; p là áp suất cân bằng của khí trong pha thể tích của nó (khí bị hấp phụ từ pha thể tích lên mặt vật hấp phụ) ; k và n là những hằng số xác định bằng thực nghiệm.

Nếu coi khí là khí lí tưởng thì áp suất p tỉ lệ với nồng độ c của khí và phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Phrôinlich sẽ viết là :

$$a = \frac{x}{m} = kc^{1/n} \qquad \text{(XV.4)}$$

Dĩ nhiên k và n trong (XV.4) sẽ nhận những giá trị bằng số khác với những giá trị trong (XV.3).

Phương trình Phrôinlich (XV.4) cũng thường được dùng để tính lượng chất tan bị hấp phụ từ dung dịch lên bề mặt vật rắn nhúng vào dung dịch.

Phương trình Phrôinlich không thể hiện được đoạn thẳng nghiêng OA và đoạn nằm ngang BC của đường biểu diễn XV–2. Đoạn thẳng nghiêng chỉ có thể thu được nếu n = 1, khi đó $\frac{x}{m} = kp$ (hoặc kc) - định luật Henry . Đoạn thẳng ngang ứng với vùng bão hoà chỉ có thể thu được nếu $(1/n) = 0$, tức là khi $n \to \infty$.

Vì 1/n là hằng số và nằm trong giới hạn 0,2 – 1 đối với sự hấp phụ trong môi trường khí và 0,1– 0,5 đối với sự hấp phụ trong dung dịch nên

phương trình Phrôinlich chỉ thích hợp cho vùng áp suất hay nồng độ trung bình.

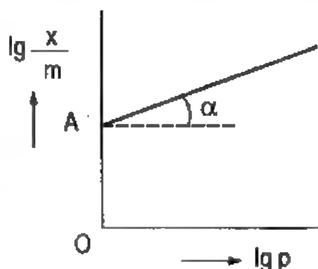
Phương trình Phrôinlich có thể đưa về *dạng tuyến tính* bằng cách lấy lôgarit hai vế của (XV.3) chẳng hạn :

$$lg\frac{x}{m} = lgk + \frac{1}{n}\,lgp \quad (XV.5)$$

tức là $lg\frac{x}{m}$ phụ thuộc theo đường thẳng vào lgp (hình XV–3). Đường thẳng này cắt trục tung tại điểm A sao cho :

$$\overline{OA} = lgk$$

Còn độ dốc của đường thẳng, tức là tg α thì bằng 1/n :



Hình XV–3. Dạng tuyến tính của phương trình hấp phụ Phrôinlich

$$tg\alpha = \frac{1}{n}$$

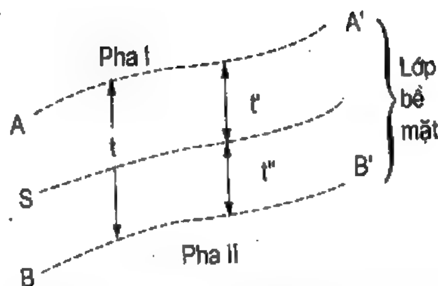
Bằng cách đó tìm được dễ dàng giá trị của các hằng số k và n. Đường đẳng nhiệt hấp phụ trên hình XV–2 thường gọi là đường đẳng nhiệt hấp phụ Lăngmua vì về toàn bộ nó được mô tả tốt hơn bởi phương trình Lăngmua mà ta xét ở §6.

§2. ĐIỀU KIỆN CÂN BẰNG NHIỆT ĐỘNG LỚP BỀ MẶT VỚI HAI PHA THỂ TÍCH TIẾP GIÁP NHAU

1. Lớp bề mặt

Hình XV–4 trình bày sơ đồ lớp không đồng nhất (theo pháp tuyến với bề mặt phân chia) có diện tích s giữa hai pha thể tích I và II tiếp giáp nhau. Bề dày τ của lớp bề mặt rất bé vì hiệu những lực phân tử ở bề mặt phân chia gây ra tính không đồng nhất của lớp bề mặt giảm nhanh theo

khoảng cách tới bề mặt. Ta chọn bề dày τ' và τ" ở hai bên bề mặt phân chia sao cho ở ngoài giới hạn của chúng (AA' đối với pha I và BB' đối với pha II) thì những pha I và II là hoàn toàn đồng nhất, còn từ AA' đến BB', những thuộc tính của lớp bề mặt biến thiên liên tục từ những thuộc tính của pha I nguyên chất (AA') đến những thuộc tính của pha II nguyên chất (BB').



Hình XV-4. Sơ đồ lớp bề mặt giữa hai pha thể tích I và II

2. Điều kiện cân bằng

Xét hệ dị thể cô lập gồm hai pha thể tích I và II và lớp bề mặt giữa chúng. Từ điều kiện cân bằng tổng quát của hệ dị thể suy ra là khi có cân bằng, nhiệt độ ở khắp mọi phần của hệ, kể cả ở lớp bề mặt phải như nhau :

$$T' = T'' = T \qquad \text{(XV.6)}$$

T' và T" là nhiệt độ của pha thể tích I và II còn T là nhiệt độ của lớp bề mặt.

Thế hoá học của mỗi cấu tử i của hệ cũng phải như nhau ở khắp mọi phần của hệ, tức là :

$$\mu'_i = \mu''_i = \mu_i \qquad \text{(XV.7)}$$

Còn điều kiện thứ ba về cân bằng cơ học, tức là áp suất cũng phải bằng nhau ở khắp mọi phần của hệ dị thể thì chỉ đúng khi hệ dị thể không bao gồm lớp bề mặt.

Khi có bề mặt phân chia thì áp suất p' và p" của hai pha thể tích I và II ở hai bên bề mặt phân chia nói chung là khác nhau. Ta sẽ chứng minh điều này dựa vào điều kiện cân bằng của hệ cô lập. Đối với quá trình cân bằng trong hệ cô lập, entrôpi chung, thể tích chung và tổng số mol mỗi cấu tử i của hệ phải không đổi, tức là :

$$dV' + dV'' = 0 \quad (XV.8)$$

$$dS' + dS'' + dS = 0 \quad (XV.9)$$

$$dn'_i + dn''_i + dn_i = 0 \quad (XV.10)$$

Khi đó, điều kiện cân bằng của hệ cô lập là nội năng của hệ phải cực tiểu :

$$d(U' + U'' + U) = dU' + dU'' + dU = 0 \quad (XV.11)$$

Giả thử trong quá trình cân bằng, bề mặt phân chia s biến thiên một lượng ds và gây ra những biến thiên thể tích dV' và dV" ở hai pha thể tích I và II. Khi đó, đối với các pha thể tích (không có hiệu ứng bề mặt) :

$$dU' = TdS' - p'dV' + \Sigma\mu_i dn'_i \quad (XV.12)$$

$$dU'' = TdS'' - p''dV'' + \Sigma\mu_i dn''_i = TdS'' + p''dV' + \Sigma\mu_i dn''_i \quad (XV.13)$$

vì theo (XV.8) dV" = –dV'. Còn đối với lớp bề mặt (không có hiệu ứng thể tích), theo (XV.2) :

$$dU = TdS + \sigma ds + \Sigma\mu_i dn_i \quad (XV.14)$$

Cộng các biểu thức đối với dU', dU" và dU, ta được điều kiện đối với cực tiểu nội năng của hệ cô lập :

$$dU' + dU'' + dU = T(dS' + dS'' + dS) - (p' - p'')dV' + \sigma ds$$
$$+ \Sigma\mu_i(dn'_i + dn''_i + dn_i) = 0$$

Do (XV.9) và (XV.10), phương trình trên rút lại còn :

$$-(p' - p'')dV' + \sigma ds = 0$$

từ đó :

$$p' - p'' = \sigma\frac{ds}{dV'} \quad (XV.15)$$

Điều kiện cân bằng cơ học này cho thấy áp suất p' và p" ở hai pha thể tích I và II cách nhau bởi bề mặt phân chia s nói chung là khác nhau. Đại lượng ds/dV' do độ cong của bề mặt phân chia quy định :

1) Nếu bề mặt phân chia s là bề mặt cầu thì :

$$\frac{ds}{dV'} = \frac{d(4\pi r^2)}{d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)} = \frac{8\pi r dr}{4\pi r^2 dr} = \frac{2}{r}$$

r là bán kính mặt cầu. Khi đó (XV.15) trở thành :

$$\boxed{p' - p'' = \frac{2\sigma}{r}} \qquad \text{(XV.16)}$$

r tính là dương nếu độ lõm của bề mặt hướng về pha (') hoặc nếu tâm của độ lõm nằm ở pha (').

2) Nếu bề mặt phân chia s là một mặt cong bất kì thì có thể chứng minh rằng :

$$\boxed{\frac{ds}{dV'} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}}$$

r_1 và r_2 là những *bán kính chính khúc* của bề mặt phân chia. Khi đó (XV.15) trở thành :

$$\boxed{p' - p'' = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)} \qquad \text{(XV.17)}$$

(XV.17) *là phương trình cơ bản của cân bằng cơ học đối với bề mặt phân chia lỏng – khí*. Khi $r_1 = r_2 = r$ (bề mặt cầu) thì (XV.17) trở thành (XV.16).

Đại lượng $\sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$ hoặc $\frac{2\sigma}{r}$ (đối với bề mặt cầu) gọi là *áp suất phụ* hay *áp suất Laplaxơ* (Laplace).

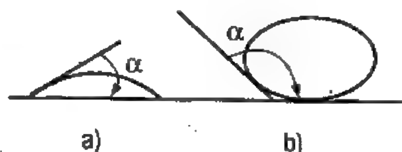
3) Nếu bề mặt phân chia là mặt phẳng ($r \to \infty$) thì áp suất Laplaxơ bằng không và điều kiện cân bằng cơ học ($p' = p''$) trùng với điều kiện khi không tính đến hiện tượng bề mặt.

§3. NHỮNG HIỆN TƯỢNG LÀM ƯỚT VÀ MAO DẪN

1. Hiện tượng làm ướt

Nhỏ chất lỏng lên mặt phẳng ngang sạch của một vật rắn. Giọt chất lỏng sẽ tạo nên với mặt vật rắn một góc cân bằng α gọi là *góc bờ* hay *góc làm ướt*, góc này được đo về phía chất lỏng.

Khi $\alpha < 90^o$, ta nói chất lỏng *làm ướt* vật rắn (hình XV – 5a). Trường hợp này xảy ra khi các phân tử chất lỏng tương tác với các tiểu phân của vật rắn mạnh hơn là giữa chúng với nhau. Sự làm ướt sẽ hoàn toàn nếu $\alpha = 0^o$ ($\cos\alpha = +1$). Khi đó chất lỏng chảy lan ra có xu hướng phủ hết bề mặt vật rắn cho đến khi lớp chất lỏng chỉ còn là một lớp đơn phân tử, thí dụ, như khi nhỏ nước lên tấm kính sạch.



Hình XV – 5. Góc làm ướt. a) chất lỏng làm ướt vật rắn ; b) chất lỏng không làm ướt vật rắn

Khi $\alpha > 90^o$ (thí dụ thủy ngân trên mặt kính), ta nói chất lỏng *không làm ướt* vật rắn (hình XV–5b). Trường hợp này xảy ra khi các phân tử chất lỏng tương tác với nhau mạnh hơn là với các tiểu phân của vật rắn. Khi đó sự chảy lan sẽ không xảy ra. Chất lỏng sẽ co lại thành giọt có dạng hình cầu dẹt ít nhiều (do tác dụng của trọng trường) và chuyển động dễ dàng trên mặt vật rắn. Sự không làm ướt sẽ hoàn toàn khi $\alpha = 180^o$ ($\cos\alpha = -1$).

Cùng một chất lỏng có thể làm ướt vật rắn này, không làm ướt vật rắn kia. Thí dụ nước làm ướt một mặt thủy tinh sạch nhưng không làm ướt được parafin. Thủy ngân không làm ướt thủy tinh (và nói chung các bề mặt phi kim) nhưng làm ướt một mặt bằng sắt sạch.

2. Hiện tượng mao dẫn

Nhúng một đầu ống nhỏ (mao quản) vào trong chất lỏng chứa trong một bình rộng (hình XV–6). Nếu chất lỏng làm ướt thành ống thì chất lỏng dâng lên trong ống tới độ cao h và có mặt khum lõm. Với ống có tiết diện tròn, mặt khum gần là một phần hình cầu. Vì tâm của độ lõm ở pha không khí nên theo (XV.16) :

$$p' - p'' = \frac{2\sigma}{r} > 0$$

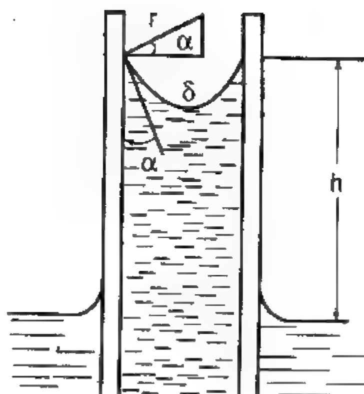
dấu (') ứng với pha không khí (pha I), dấu (") ứng với chất lỏng (pha II), σ là sức căng bề mặt của chất lỏng :

$$\delta = r\cos\alpha \text{ hoặc } r = \frac{\delta}{\cos\alpha}$$

δ là bán kính của mao quản, α là góc làm ướt.

Từ đó :

$$p' - p'' = \frac{2\sigma\cos\alpha}{\delta}$$



Hình XV–6. Sự dâng lên của chất lỏng làm ướt thành mao quản

Vì áp suất không khí p' lớn hơn áp suất chất lỏng p" trong mao quản nên chất lỏng phải dâng lên trong mao quản cho tới độ cao h, với độ cao này áp suất của cột chất lỏng cân bằng với áp suất Laplaxơ p'–p", tức là :

$$p' - p'' = \rho g h$$

ρ là khối lượng riêng của chất lỏng, g là gia tốc trọng trường. Từ đó :

$$h = \frac{2\sigma\cos\alpha}{\rho\delta g} \qquad \text{(XV.18)}$$

Vậy chất lỏng dâng lên càng cao nếu sức căng bề mặt σ của nó càng lớn, khối lượng riêng ρ của nó càng bé, bán kính δ của mao quản càng bé và góc làm ướt α càng gần 0^o.

Công thức (XV.18) cho phép đo sức căng bề mặt σ của chất lỏng khi đã biết h, α, ρ, δ và g.

Nếu $90^o < \alpha < 180^o$ thì $\cos\alpha < 0$ (chất lỏng không làm ướt thành ống) và theo (XV.18), $h < 0$, có nghĩa là chất lỏng sụt xuống trong mao quản chứ không dâng lên (trường hợp thủy ngân trong mao quản thủy tinh ; khi đó mặt khum của chất lỏng trong mao quản không lõm xuống mà lồi lên).

3. Áp suất hơi bão hoà trên những giọt nhỏ

a) Gọi p_1 và p_2 là áp suất hơi bão hoà trên hai giọt của cùng một chất lỏng có bán kính r_1 và r_2 và giả thiết hơi là lí tưởng. Có thể chứng minh rằng :

$$ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\sigma V_m}{RT}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right) \qquad \text{(XV.19)}$$

ở đây σ là sức căng bề mặt và V_m là thể tích mol của chất lỏng, R là hằng số khí. Như thế, nếu $r_2 < r_1$ thì $p_2 > p_1$. Giọt càng nhỏ, áp suất hơi bão hoà trên giọt đó càng lớn.

b) Nếu thay cho giọt thứ nhất, ta có một bề mặt phẳng, tức là $r_1 = \infty$ còn $r_2 = r$, và gọi $p_2 = p_{lồi}$ và $p_1 = p_{ph}$ (ph = phẳng), ta được :

$$ln\frac{p_{lồi}}{p_{ph}} = \frac{2\sigma V_m}{rRT} \qquad \text{(XV.20)}$$

Đẳng thức này gọi là *công thức Tomxơn* (= Kenvin). Nó cho thấy áp suất hơi bão hoà của chất lỏng trên bề mặt phẳng của chất lỏng luôn luôn bé hơn áp suất hơi bão hoà trên bề mặt lồi của chất lỏng đó và do đó trạng thái có bề mặt phẳng là trạng thái bền hơn. Những giọt nhỏ có áp suất hơi bão hoà lớn sẽ tự chuyển dần thành những giọt lớn hơn và thành một bề mặt phẳng của chất lỏng.

4. Sự ngưng tụ mao quản

Cũng tương tự như (XV.20) nhưng với dấu âm ta có công thức Tomxơn :

$$ln\frac{p_{lõm}}{p_{ph}} = -\frac{2\sigma V_m}{rRT} \qquad \text{(XV.21)}$$

tức là áp suất hơi bão hoà của chất lỏng trên bề mặt lõm của chất lỏng bao giờ cũng bé hơn trên bề mặt phẳng của chất lỏng đó.

Trong những mao quản hẹp, nếu chất lỏng làm ướt tốt thành mao quản thì mặt khum của nó bao giờ cũng lõm. Khi đó, áp suất hơi bão hoà của chất lỏng trên mặt khum lõm sẽ bé hơn trên bề mặt phẳng. Kết quả là tuy hơi chưa đạt được áp suất bão hoà đối với bề mặt phẳng nhưng đã có thể là bão hoà hoặc quá bão hoà đối với chất lỏng nằm trong những mao quản nhỏ, do đó có thể ngưng tụ trong những ống đó và làm đầy dần ống. Hiện tượng này gọi là *sự ngưng tụ mao quản* và có thể xảy ra đồng thời với sự hấp phụ hơi của chất lỏng.

§4. NHỮNG PHƯƠNG TRÌNH NHIỆT ĐỘNG CƠ BẢN ĐỐI VỚI LỚP BỀ MẶT. PHƯƠNG TRÌNH ĐẲNG NHIỆT HẤP PHỤ GIPXƠ

1. Những đại lượng dư của lớp bề mặt

Sự biến thiên của trường lực phân tử ở lớp bề mặt giữa hai pha thể tích I và II làm cho nội năng U, entrôpi S, số mol cấu tử i, v.v... của lớp bề mặt khác với những đại lượng tương ứng trong các pha thể tích I và II.

Do đó, người ta thường không nói về toàn bộ nội năng U, toàn bộ entrôpi S và về toàn bộ lượng mỗi cấu tử i của lớp bề mặt mà chỉ nói về *độ dư* của nội năng, của entrôpi và của số mol cấu tử i trong thể tích τs của lớp bề mặt (xem lại hình XV–4) so với những đại lượng tương ứng trong những thể tích tương ứng của những pha I và II, nghĩa là trong thể tích của pha I bằng τ's và trong thể tích của pha II bằng τ"s.

Ta kí hiệu những độ dư đó của nội năng, entrôpi và của số mol cấu tử i là $U^{(s)}$, $S^{(s)}$ và $n_i^{(s)}$. Có thể biểu thị chúng qua hiệu của toàn bộ nội năng U, toàn bộ entrôpi S và tổng số mol cấu tử i của lớp bề mặt τs với những đại lượng tương ứng trong thể tích τ's và τ"s bên trong những pha thể tích I và II.

$$U^{(s)} = U - U' - U'' \qquad \text{(XV.22)}$$

$$S^{(s)} = S - S' - S'' \qquad \text{(XV.23)}$$

$$n_i^{(s)} = n_i - n_i' - n_i'' \qquad \text{(XV.24)}$$

Độ dư nội năng $U^{(s)}$ gọi là *năng lượng bề mặt toàn phần* của lớp bề mặt, độ dư entrôpi $S^{(s)}$ gọi là *entrôpi bề mặt* và độ dư cấu tử i gọi là *độ hấp phụ* của cấu tử i trong lớp bề mặt. Chính những độ dư đó của nội năng, của entrôpi và của số mol cấu tử i mới đặc trưng cho sự khác nhau giữa lớp bề mặt và các pha thể tích. Những độ dư này có thể là dương hay âm.

Cũng có thể định nghĩa những độ dư tương tự đối với những hàm nhiệt động khác như entanpi H, năng lượng tự do F, thế đẳng áp G v.v...

Những đại lượng $U^{(s)}$, $S^{(s)}$ và $n^{(s)}$ định nghĩa như trên phụ thuộc vào diện tích s của bề mặt phân chia. Để dễ so sánh chúng đối với những hệ khác nhau, có thể quy chúng về đơn vị diện tích bề mặt phân chia :

$$U^{(s)}/_s = U_s \qquad \text{(XV.25)}$$

$$S^{(s)}/_s = S_s \qquad \text{(XV.26)}$$

$$n_i^{(s)}/_s = \Gamma_i \qquad \text{(XV.27)}$$

U_s và S_s gọi là năng lượng bề mặt, entrôpi bề mặt đối với 1 đơn vị diện tích bề mặt.

Đại lượng Γ_i là độ dư số mol cấu tử i trong thể tích của lớp bề mặt có diện tích s = 1 so với số mol cấu tử i cũng trong thể tích đó nếu các pha thể tích I và II tới gặp nhau tại bề mặt phân chia s mà tính đồng nhất của chúng vẫn không đổi như khi còn ở trong lòng các pha đó. Đại lượng Γ_i gọi là *độ hấp phụ Gipxơ* của cấu tử i, thường chỉ gọi gọn là *độ hấp phụ* của i đối với 1 đơn vị diện tích bề mặt.

2. Những phương trình nhiệt động cơ bản đối với lớp bề mặt

Tương tự như (XV.14) biểu thị biến thiên dU của toàn bộ nội năng U của lớp bề mặt, có thể viết biểu thức đối với biến thiên độ dư nội năng $dU^{(s)}$ của lớp như sau :

$$dU^{(s)} = TdS^{(s)} + \sigma ds + \Sigma\mu_i dn_i^{(s)} \qquad \text{(XV.28)}$$

Phương trình này cho thấy rằng độ dư nội năng bề mặt (còn gọi là năng lượng bề mặt toàn phần) $U^{(s)}$ là hàm đơn trị bậc nhất của các thừa số khuếch độ $S^{(s)}$, s và $n_i^{(s)}$. Do đó, $U^{(s)}$ tỉ lệ với các thừa số đó, tức là theo (XV.28) ta có thể đặt :

$$U^{(s)} = TS^{(s)} + \sigma s + \Sigma\mu_i n_i^{(s)} \qquad \text{(XV.29)}$$

Vi phân toàn phần của $U^{(s)}$ có dạng :

$$dU^{(s)} = TdS^{(s)} + S^{(s)}dT + \sigma ds + sd\sigma + \Sigma\mu_i dn_i^{(s)} + \Sigma n_i^{(s)}d\mu_i$$

Biểu thức này chỉ đồng nhất với (XV.28) nếu :

$$S^{(s)}dT + sd\sigma + \Sigma n_i^{(s)} d\mu_i = 0 \qquad (XV.30)$$

Từ đó suy ra ở T = const :

$$sd\sigma + \Sigma n_i^{(s)}\mu_i = 0 \qquad (XV.31)$$

Những phương trình (XV.28), (XV.29) và (XV.30) là những *phương trình nhiệt động cơ bản* của Gipxơ đối với lớp bề mặt, được Gipxơ thiết lập năm 1876. Phương trình (XV.31) thì tương tự phương trình Gipxơ– Đuhem ở các pha thể tích.

Để suy ra $dF^{(s)}$ ta dùng phép biến đổi Lơgiăngdrơ thêm $-d(TS^{(s)})$ vào 2 vế của (XV.28) sẽ được :

$$dF^{(s)} = d(U^{(s)} - TS^{(s)}) = -S^{(s)}dT + \sigma ds + \Sigma\mu_i dn_i^{(s)} \qquad (XV.32)$$

$F^{(s)}$ gọi là độ dư năng lượng tự do (hay thế đẳng tích) của lớp bề mặt, thường cũng gọi là *năng lượng tự do bề mặt*. Từ (XV.32) suy ra :

$$\sigma = \left(\frac{\partial F^{(s)}}{\partial S}\right)_{T,n} \quad (s) \ldots \qquad (XV.33)$$

và có thể định nghĩa *sức căng bề mặt σ như là năng lượng tự do bề mặt của đơn vị bề mặt.*

$F^{(s)}$ cũng có thể suy ra từ (XV.29) theo hệ thức :

$$F^{(s)} = U^{(s)} - TS^{(s)} = \sigma s + \Sigma\mu_i n_i^{(s)} \qquad (XV.34)$$

3. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Gipxơ

Ở T = const, nếu chia 2 vế của (XV.31) với s sẽ được :

$$d\sigma + \Sigma\frac{n_i^{(s)}}{s}d\mu_i = 0 \qquad (T = const)$$

tức là đối với đơn vị bề mặt, ta có ở T = const :

$$-d\sigma = \Sigma\Gamma_i d\mu_i \qquad (T = const) \qquad (XV.35)$$

(XV.35) là phương trình đẳng nhiệt hấp phụ của Gipxơ.

§5. ỨNG DỤNG CỦA PHƯƠNG TRÌNH HẤP PHỤ GIPXƠ. SỰ HẤP PHỤ TRÊN BỀ MẶT LỎNG–KHÍ. CHẤT HOẠT ĐỘNG VÀ KHÔNG HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT

1. Hấp phụ hơi của một chất trên bề mặt chất lỏng không hoà tan chất đó

Xét sự hấp phụ trên bề mặt của nước (cấu tử 1) hơi của một chất nguyên chất nào đó (cấu tử 2) không hoà tan trong nước, thí dụ của một hiđrocacbon no. Trong trường hợp này, phương trình hấp phụ Gipxơ (XV.35) viết là :

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \qquad (XV.36)$$

Vì nước thực tế không hoà tan hiđrocacbon no nên thế hoá học của nó trong thể tích và do đó trên bề mặt không thay đổi, $d\mu_1 = 0$. Như vậy (XV.36) chuyển thành :

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2 \qquad (XV.37)$$

Cho rằng hơi là khí lí tưởng, có thế hoá học μ_2 bằng :

$$\mu_2 = \mu = \mu^o + RT\mathit{ln}p$$

p là áp suất hơi, ta sẽ được ở T = const :

$$d\mu_2 = RTd\mathit{ln}p$$

Đưa biểu thức này của $d\mu_2$ vào (XV.37) :

$$\Gamma_2 = -\frac{\partial\Gamma}{\partial\mu_2} = -\frac{1}{RT}\frac{\partial\sigma}{\partial \mathit{ln}p} = -\frac{p}{RT}\frac{\partial\sigma}{\partial p} \qquad (XV.38)$$

Nếu biết sự phụ thuộc sức căng bề mặt σ của chất lỏng 1 vào áp suất hơi p của cấu tử 2 không tan trong chất lỏng 1 thì nhờ (XV.38) có thể xác định được độ hấp phụ hơi của cấu tử đó.

2. Hấp phụ trên bề mặt chất lỏng một chất tan trong chất lỏng

Nếu cấu tử 2 hoà tan trong pha thể tích của cấu tử 1, thí dụ nếu rượu thấp như rượu etylic tan trong nước thì thế hoá học của nước thay đổi.

Tuy nhiên trong trường hợp này, vẫn có thể dùng phương trình Gipxơ dạng đơn giản (XV.37) thay cho phương trình đầy đủ (XV.36) bằng cách chọn vị trí của bề mặt phân chia s sao cho so với vị trí này, độ hấp phụ Γ_1 của dung môi bằng không ($\Gamma_1 = 0$). Điều đó có thể thực hiện bằng cách làm chuyển dịch bề mặt phân chia s sang phía pha I hoặc pha II cho tới khi độ dư dương của cấu tử 1 theo một phía bề mặt phân chia s được bù chính xác bởi độ dư âm của nó theo phía kia. Khi đó :

$$-d\sigma = \Gamma_2^{(1)} d\mu_2 \qquad \text{(XV.39)}$$

kí hiệu $\Gamma_2^{(1)}$ có nghĩa là đã chọn vị trí của bề mặt phân chia s sao cho đối với vị trí này $\Gamma_1 = 0$. Cách chọn này chỉ dùng được ở vùng nồng độ thấp của chất tan vì chỉ ở vùng này nó mới không gây ra sai số đáng kể. Khi đó :

$$d\mu_2 = RT d\ln a_2$$

a_2 là hoạt độ của cấu tử 2 trong thể tích của dung dịch II. Do đó theo (XV.39) :

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{RT}\frac{\partial\sigma}{\partial \ln a_2} = -\frac{a_2}{RT}\frac{\partial\sigma}{\partial a_2} \approx -\frac{c_2}{RT}\frac{\partial\sigma}{\partial c_2} \qquad \text{(XV.40)}$$

Theo công thức này có thể tính được độ hấp phụ đẳng nhiệt $\Gamma_2^{(1)} = f(c_2)$ nếu biết sự phụ thuộc $\sigma = \varphi(c_2)$ ở T = const.

3. Chất hoạt động và không hoạt động bề mặt

a) *Chất hoạt động bề mặt* là chất khi tan vào dung môi làm giảm sức căng bề mặt σ của dung môi $\partial\sigma/\partial c_2 < 0$ và do đó theo (XV.40) có độ hấp phụ dương ($\Gamma_2^{(1)} > 0$), tức là có khả năng tập tụ ở lớp bề mặt của dung dịch.

Thí dụ về chất hoạt động bề mặt đối với nước, có thể lấy nhiều hợp chất hữu cơ như các axit béo, các rượu và amin có gốc hidrocacbon khá lớn. Những phân tử của chúng có hai phần: một phần không có cực (đó là gốc hidrocacbon), một phần có cực, đó là những nhóm OH (rượu), COOH (axit hữu cơ), NH_2 (amin) v.v... (dung dịch nước của các chất đó có sai lệch dương so với định luật Raun).

Tương tác giữa những phân tử nước với nhau trong thể tích dung dịch lớn hơn tương tác giữa những phân tử nước và những phân tử hữu cơ đó, do đó những phân tử này bị đẩy từ thể tích dung dịch lên bề mặt dung dịch, và độ hấp phụ của chúng là dương. Sự tập tụ của những phân tử này ở lớp bề mặt làm yếu những tương tác phân tử ở lớp bề mặt, do đó sức căng bề mặt giảm khi nồng độ của chúng tăng lên.

b) *Chất không hoạt động bề mặt* là chất khi tan vào dung môi làm tăng sức căng bề mặt của dung môi ($\partial\sigma / \partial c_2 > 0$) và do đó theo (XV.40) có độ hấp phụ âm ($\Gamma_2^{(1)} < 0$), tức là có xu hướng rời bỏ bề mặt thoáng để đi vào thể tích dung dịch.

Các chất không hoạt động bề mặt so với nước là tất cả các chất điện phân vô cơ : axit, bazơ, muối. Thường thì những ion nào hiđrat hoá càng mạnh thì càng gây ra sự tăng sức căng bề mặt :



Cl > Br > I ; Li > Na > K.

c) *Chất không có ảnh hưởng đến sức căng bề mặt của dung dịch.* Đó là những chất phân bố đều cả trên lớp bề mặt và cả trong thể tích dung dịch, do đó độ hấp phụ $\Gamma = 0$. Những chất này thường có sức căng bề mặt gần bằng sức căng bề mặt của dung môi. Thí dụ đường saccarozơ khi tan vào nước hầu như không làm thay đổi sức căng bề mặt của nước.

4. Sự phụ thuộc sức căng bề mặt vào nồng độ chất hoạt động bề mặt

Ở các nồng độ c bé của chất hoạt động bề mặt, sức căng bề mặt σ của dung dịch giảm tỉ lệ thuận với c :

$$\sigma_o - \sigma = kc \qquad \text{(XV.41)}$$

σ_o là sức căng bề mặt của dung môi nguyên chất ; k là hằng số tỉ lệ.

Ở các nồng độ lớn hơn, độ giảm của σ theo sự tăng của c biểu thị bằng phương trình do *Siscôpxki* tìm thấy bằng thực nghiệm năm 1908 :

$$\sigma_o - \sigma = A\ln(1 + Bc) \qquad \text{(XV.42)}$$

trong đó A và B là những hằng số đặc trưng cho mỗi chất hoạt động bề mặt.

5. Màng đơn phân tử. Khí hai chiều

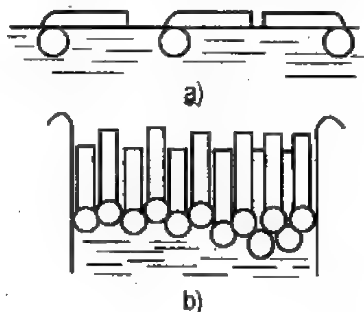
Phân tử của những chất hoạt động bề mặt thường có sự định hướng rất đặc trưng so với bề mặt của nước. Thí dụ trong sự hấp phụ rượu hoặc axit béo, những nhóm có cực

OH hoặc COOH (biểu diễn bằng O trên hình XV–7) do tính ưa nước và có khả năng hidrat hoá nên sẽ nhúng vào nước còn gốc hidrocacbon không cực (biểu diễn bằng ▭) thì nằm ngang trên mặt nước khi nồng độ c chất hoạt động bề mặt còn bé (hình XV–7a).

Đối với nồng độ c lớn, các gốc hiđrocacbon phân bố thẳng góc với bề mặt và nhô ra ngoài không khí (hình XV–7b).

Các phân tử đó của chất hoạt động bề mặt tạo thành một thứ *màng đơn phân tử* (màng một lớp phân tử).

Khi bề mặt nước rất lớn, các phân tử của màng phân tán xa nhau trên mặt nước và do chuyển động nhiệt hỗn loạn sẽ chuyển động trên mặt nước độc lập với nhau và gây nên một áp suất bề mặt. Một màng như vậy có thể coi như một *khí lí tưởng hai chiều* (hai chiều vì các phân tử không rời bỏ được bề mặt của nước, chỉ có thể chuyển động trên mặt nước). Nếu nồng độ tăng, các phân tử gần nhau hơn thì có thể coi màng đơn phân tử như *khí thực hai chiều*.



Hình XV–7. Sự định hướng của những phân tử chất hoạt động bề mặt ở bề mặt của nước

Đối với nồng độ c bé, theo (XV.41) :

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = kc$$

Lấy vi phân :

$$d\pi = d(\sigma_0 - \sigma) = -d\sigma = kdc$$

Đưa biểu thức này của $-d\sigma$ vào phương trình hấp phụ Gipxơ (XV.40) :

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc} = \frac{c}{RT}\frac{d\pi}{dc} = \frac{ckdc}{RTdc} = \frac{\pi}{RT} \qquad \text{(XV.43)}$$

Gọi ω là bề mặt mà 1 mol chất hoạt động bề mặt chiếm dưới dạng khí hai chiều, ta có $\Gamma = 1/\omega$. Đưa giá trị này vào (XV.43). Ta được :

$$\frac{1}{\omega} = \frac{\pi}{RT} \text{ hoặc } \pi\omega = RT \qquad \text{(XV.44)}$$

Phương trình này tương tự phương trình trạng thái Clapêron–Menđêleep đối với 1 mol khí lí tưởng :

$$pV = RT$$

ở đây V là thể tích khí 3 chiều, p là áp suất khí, còn trong (XV.44), diện tích ω đóng vai trò là "thể tích" khí 2 chiều và π, độ giảm sức căng bề mặt của nước, đóng vai trò là "áp suất bề mặt" của khí 2 chiều.

Đối với khí thực 3 chiều, phương trình trạng thái là phương trình Van đe Van :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Đối với khí 2 chiều không lí tưởng, Viện sĩ Liên Xô Phrumkin chỉ ra rằng có thể dùng một phương trình tương tự :

$$\left(\pi + \frac{\alpha}{\omega^2}\right)(\omega - \beta) = RT \qquad (XV.45)$$

α và β là những hằng số tương tự a và b trong phương trình Van đe Van.

§6. HẤP PHỤ KHÍ VÀ HƠI TRÊN BỀ MẶT VẬT RẮN. THUYẾT HẤP PHỤ ĐƠN PHÂN TỬ LĂNGMUA (LANGMUIR)

1. Những luận điểm cơ bản của thuyết hấp phụ Lăngmua

Thuyết hấp phụ Lăngmua (1916) xây dựng trên cơ sở thuyết động học phân tử gồm ba luận điểm chính:

1) Bề mặt vật rắn gồm *một số có hạn những vị trí hấp phụ độc lập* (những trung tâm hoạt động), những vị trí hấp phụ này có thể là những đỉnh, những chỗ nhô cao có ở bất kì bề mặt vật rắn nào dù đã mài rất nhẵn; thí dụ mặt gương bóng nhẵn vẫn có những chỗ nhô cao 10^{-7}cm. *Mỗi vị trí chỉ hấp phụ một phân tử khí*. Tính độc lập của các vị trí có nghĩa là sự có mặt của một phân tử khí ở một vị trí hấp phụ không ảnh hưởng gì đến các vị trí hấp phụ khác. Như vậy quá trình hấp phụ khí bay hơi trên bề mặt vật rắn phải tiến tới tạo nên *một lớp hấp phụ đơn phân tử*.

2) Các vị trí hấp phụ đều có ái lực như nhau đối với khí được hấp phụ, tức là bề mặt vật hấp phụ là *đồng nhất*, đặc biệt các vị trí hấp phụ đều có nhiệt hấp phụ như nhau.

3) Không có tương tác giữa các phân tử đã được hấp phụ.

2. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Lăngmua đối với một khí

a) *Thiết lập phương trình*. Ở T = const, gọi $\theta = a/a_m$ là *độ điền đầy* bề mặt của vật hấp phụ, a là lượng khí bị hấp phụ trên bề mặt đã cho (tính

ra số mol khí đối với 1 gam vật hấp phụ) a_m là lượng cực đại khí bị hấp phụ khi $\theta = 1$(điền đầy hoàn toàn).

Như vậy θ biểu thị phần bề mặt bị các phân tử chiếm, do đó phần bề mặt còn trống là $1 - \theta$.

Để có thể được hấp phụ, phân tử khí phải va chạm vào bề mặt vật hấp phụ và rơi vào vị trí còn trống. Vì số lần va chạm tỉ lệ thuận với áp suất p của khí trong pha khí còn xác suất rơi vào vị trí trống tỉ lệ với phần bề mặt còn trống $1 - \theta$ cho nên tốc độ hấp phụ $v\downarrow$ bằng :

$$v\downarrow = k_1(1 - \theta)p$$

k_1 là hằng số tốc độ hấp phụ ở nhiệt độ T đã cho.

Phân tử khí bị hấp phụ sẽ thoát ra khỏi bề mặt vật hấp phụ (quá trình giải hấp phụ) nếu năng lượng của nó đủ để nó vượt ra khỏi bề mặt. Số những phân tử như thế tỉ lệ thuận với số những phân tử đã bị hấp phụ, tức là với phần θ của bề mặt đã bị khí chiếm. Do đó tốc độ giải hấp phụ $v\uparrow$ bằng :

$$v\uparrow = k_2\theta$$

k_2 là hằng số tốc độ giải hấp phụ ở T đã cho.

Khi tốc độ của hai quá trình ngược nhau, hấp phụ và giải hấp phụ bằng nhau. $v\downarrow = v\uparrow$, ta đạt tới trạng thái cân bằng hấp phụ. Khi đó :

$$k_2\theta = k_1(1 - \theta)p$$

từ đó :

$$k_2\theta = k_1p - k_1\theta p$$

$$\theta(k_2 + k_1p) = k_1p$$

$$\theta = \frac{k_1p}{k_2 + k_1p} = \frac{(k_1/k_2)p}{1 + (k_1/k_2)p}$$

Đặt $b = k_1/k_2$, b gọi là hằng số cân bằng hấp phụ (đôi khi biểu thị bằng K thay cho b), ta được :

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \frac{bp}{1 + bp} \qquad \text{(XV.46)}$$

(XV.46) gọi là *phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Lăngmua* đối với một khí.

b) *Những trường hợp riêng*

1) *Vùng Henry.* Khi sự hấp phụ yếu (b bé) và tại áp suất cân bằng p bé của khí bị hấp phụ thì $bp \ll 1$ và có thể chấp nhận $1 + bp \approx 1$. Khi đó:

$$\theta = bp \tag{XV.47}$$

Sự hấp phụ khí tức là độ điền đầy bề mặt θ tỉ lệ thuận với áp suất cân bằng p của khí trong thể tích của pha khí. Đó là nội dung của định luật Henry và (XV.47) gọi là *phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Henry*, phương trình này cũng có thể viết :

$$\theta = \frac{a}{a_m} = bp \text{ hoặc } a = a_m bp = kp \tag{XV.48}$$

tức là ở áp suất thấp, lượng a chất bị hấp phụ (tính đối với 1 gam vật hấp phụ) tỉ lệ với áp suất cân bằng p của khí trong pha khí (nhánh OA trên hình XV–2).

Vùng hấp phụ bão hòa. Khi sự hấp phụ mạnh (b lớn) và ở vùng p lớn, $1 + bp \approx bp$, (theo XV.46) $\theta = 1$. Khi đó bề mặt được điền đầy hoàn toàn bởi chất bị hấp phụ và sự tăng áp suất của khí hơn nữa trong pha khí không có ảnh hưởng nữa đến lượng chất bị hấp phụ trên bề mặt vật rắn (vùng BC trên hình XV–2). Vùng này là vùng hấp phụ bão hòa.

Như vậy, khác với phương trình hấp phụ Phrôinlich chỉ đúng cho vùng áp suất trung bình, phương trình hấp phụ Lăngmua mô tả trọn vẹn đường đẳng nhiệt hấp phụ của hình XV–2 từ vùng áp suất thấp đến vùng áp suất cao.

c) *Dạng tuyến tính của phương trình Lăngmua.* (XV.46) có thể viết :

$$bpa_m = a + abp$$

Chia hai vế với baa_m sẽ được :

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{ba_m} + \frac{p}{a_m} \tag{XV.49}$$

Đây là dạng tuyến tính của phương trình Lăngmua (XV.46). Đường biểu diễn p/a theo p là một đường thẳng có độ dốc bằng $1/a_m$ còn $1/ba_m$ là tung độ gốc. Từ đó xác định được b và a_m.

d) *Phương trình Lăngmua dạng có nồng độ.* Khi khí hay hơi có thể coi là lí tưởng thì áp suất p tỉ lệ với nồng độ c của khí :

$$p = \frac{n}{V}RT = cRT \tag{XV.50}$$

Khi đó phương trình Lăngmua (XV.46) có thể biểu thị dưới dạng :

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \frac{bc}{1 + bc} \quad \text{(XV.51)}$$

Dĩ nhiên ở đây hằng số b có giá trị bằng số khác với b trong (XV.46).

e) *Chuyển từ phương trình Gipxơ sang phương trình Lăngmua.*

Từ phương trình Siscôpxki (XV.42) :

$$\sigma_0 - \sigma = A\ln(1 + bc)$$

lấy vi phân :

$$d(\sigma_0 - \sigma) = -d\sigma = A d\ln(1 + bc) = \frac{Ad(1 + bc)}{1 + bc}$$

tức là :

$$-d\sigma = \frac{Abdc}{1 + bc} \text{ hoặc } -\frac{d\sigma}{dc} = \frac{Ab}{1 + bc}$$

Đưa biểu thức này của $-d\sigma/dc$ vào phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Gipxơ (XV.40).

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc} = \frac{A}{RT}\cdot\frac{bc}{1 + bc} \quad \text{(XV.52)}$$

Đối với sự hấp phụ khí trên bề mặt vật rắn, lượng khí bị hấp phụ lớn do đó lượng dư Γ thực tế trùng với lượng tuyệt đối, tức là :

$$\Gamma = a = \frac{A}{RT}\cdot\frac{bc}{1 + bc} \text{ ; đặt } a_m = \frac{A}{RT}\text{, ta được :}$$

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \frac{bc}{1 + bc}$$

Như vậy nhờ phương trình Siscôpxki, ta chuyển được từ phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Gipxơ xây dựng thuần túy bằng nhiệt động lực học sang phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Lăngmua xây dựng thuần túy bằng thuyết động học khí.

f) *Áp dụng phương trình Lăngmua để xác định bề mặt riêng của vật hấp phụ.* Bề mặt riêng là bề mặt tính đối với 1 gam vật hấp phụ. Đại lượng a_m tức là lượng chất bị hấp phụ (tính ra số mol chất bị hấp phụ đối với 1 gam vật hấp phụ) phủ kín bề mặt vật hấp phụ bằng một lớp đơn phân tử đầy đủ, gọi là *dung tích lớp đơn*. Đại lượng này cho phép xác định bề mặt riêng s của vật hấp phụ nếu biết diện tích ω_m choán bởi một phân tử chất bị hấp phụ trên lớp đơn :

$$s = a_m N_A \omega_m \quad \text{(XV.53)}$$

N_A là số Avôgadrô.

Đại lượng ω_m tìm được từ kích thước Van de Van của phân tử.

3. Phương trình Lăngmua đối với hỗn hợp khí

Nếu không phải một khí mà là một hỗn hợp khí được hấp phụ trên bề mặt vật rắn thì độ điền đầy θ_i bề mặt vật rắn bởi khí i tính theo phương trình :

$$\theta_i = \frac{b_i p_i}{1 + \Sigma b_i p_i} \quad \text{(XV.54)}$$

ở đây tổng được lấy theo mọi cấu tử i của hỗn hợp khí. Thí dụ đối với hỗn hợp hai khí 1 và 2 :

$$\theta_i = \frac{b_i p_i}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}$$

Như vậy sự thêm cấu tử vào hệ làm giảm sự hấp phụ của cấu tử khác. Đó là hiện tượng cạnh tranh hấp phụ.

4. Những thiếu sót của thuyết hấp phụ Lăngmua

Mô hình hấp phụ Lăngmua diễn đạt được những nét quan trọng của hiện tượng hấp phụ. Nhưng ngay sau khi nó được công bố, người ta đã phát hiện hàng loạt sự kiện mâu thuẫn với cả ba luận điểm cơ bản của thuyết đó. Đặc biệt thực tế cho thấy : 1) sự hấp phụ có thể xảy ra theo lớp đa phân tử ; 2) bề mặt vật hấp phụ thường không đồng nhất về mặt năng lượng, tức là các vị trí hấp phụ có thể có những nhiệt hấp phụ Q khác nhau ; 3) có thể có tương tác giữa các phân tử bị hấp phụ thuộc cùng một lớp đơn.

Như vậy sự phát triển thuyết hấp phụ Lăngmua dẫn đến kết quả là phải hiệu chính thuyết đó theo cả ba hướng. Dưới đây, ta chỉ xét hướng phát triển theo cơ chế đa phân tử.

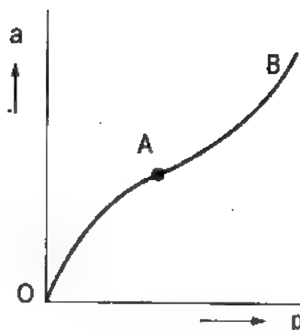
§7. HẤP PHỤ HƠI. THUYẾT HẤP PHỤ ĐA PHÂN TỬ B.E.T

Khí và hơi không khác nhau. Tuy nhiên ta thường gọi là khí những chất không tồn tại ở trạng thái lỏng trong điều kiện thường, thí dụ những khí O_2,H_2,N_2, CO,CO_2 v.v... Còn hơi thì đặc trưng cho những chất ở trạng thái lỏng ở nhiệt độ thường, thí dụ hơi nước, hơi benzen v.v... Tại mỗi nhiệt độ, chất lỏng nguyên chất có áp suất hơi bão hoà hoàn toàn xác định.

1. Sự kiện thực nghiệm

Thực nghiệm cho thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ hơi thường có dạng chữ S, không có đoạn thẳng ngang song song với trục áp suất, tức là không có giai đoạn bão hoà (hình XV–8).

Nó có điểm uốn tại A và nhánh AB tiếp tục cong về phía trên.



Hình XV–8. Dạng chữ S của đường đẳng nhiệt hấp phụ

Nếu vật hấp phụ có một hệ thống lỗ xốp và mao mạch rất phát triển thì có thể giải thích tính không bão hoà của sự hấp phụ hơi là do trong sự hấp phụ có hiện tượng ngưng tụ mao quản cùng xảy ra, làm cho lượng chất được giữ lại ở bề mặt vật hấp phụ tăng lên.

Tuy nhiên đường đẳng nhiệt hấp phụ hơi dạng chữ S cũng xảy ra ở các vật hấp phụ không xốp, ở đây không thể có sự ngưng tụ mao quản. Do đó phải giải thích sự hấp phụ theo cơ chế đa phân tử.

2. Thuyết hấp phụ đa phân tử B.E.T.

Thuyết này do ba tác giả Brunaue (Brunauer), Emmet (Emmett) và Telơ (Teller) xây dựng năm 1938 (B.E.T. là ba chữ cái đầu tên của mỗi người).

Về cơ bản, thuyết B.E.T vẫn giữ nguyên 2 trong 3 luận điểm của thuyết Lăngmua :

1) Bề mặt vật hấp phụ là đồng nhất về mặt năng lượng, tức là các trung tâm hấp phụ đều có nhiệt hấp phụ Q như nhau ;

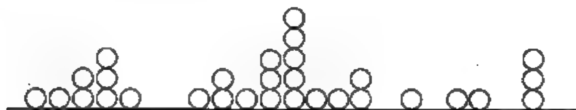
2) Không có tương tác giữa các phân tử bị hấp phụ thuộc cùng một lớp đơn, tức là không có tương tác ngang.

Thuyết B.E.T. khác thuyết Lăngmua về luận điểm sau :

3) Mỗi phân tử lớp thứ nhất là một trung tâm cho sự hấp phụ lớp thứ hai, mỗi phân tử lớp thứ hai là trung tâm sự hấp phụ lớp thứ ba v.v...

Bằng cách đó, sự hấp phụ diễn ra theo lớp đa phân tử. Chú ý rằng thuyết B.E.T không công nhận có tương tác ngang giữa các phân tử bị hấp phụ thuộc cùng một lớp, nhưng lại công nhận có tương tác dọc giữa những phân tử thuộc lớp trên và lớp dưới.

Theo thuyết B.E.T, điểm uốn A (hình XV–8) kết thúc phần cong dưới của đường đẳng nhiệt hấp phụ ứng với sự bão hoà lớp đơn phân tử, còn nhánh AB của đường cong đi lên ứng với sự hình thành lớp đa phân tử. Hình XV–9 là mô hình lớp đa phân tử.



Hình XV–9. Mô hình lớp đa phân tử

3. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ B.E.T

Cách tính cũng tương tự như trong thuyết Lăngmua nhưng có phức tạp hơn một chút, vì có nhiều lớp hấp phụ. Cách tính trên cơ sở số lớp là vô hạn dẫn tới phương trình đẳng nhiệt hấp phụ B.E.T có dạng sau :

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \frac{Cp/p_{bh}}{(1-p/p_{bh})[1+(C-1)p/p_{bh}]} \qquad \text{(XV.55)}$$

a là lượng hơi bị hấp phụ (tính ra số mol hơi đối với 1 gam vật hấp phụ); a_m là lượng hơi bị hấp phụ khi bề mặt vật hấp phụ đã được phủ hoàn toàn bởi một lớp đơn phân tử, a_m gọi là dung tích lớp đơn; p là áp suất cân bằng của hơi trong pha hơi trên vật hấp phụ ở nhiệt độ T = const ; p_{bh} là áp suất hơi bão hoà của chất lỏng ở T đã cho; C là hằng số.

Khi p/p_{bh} bé và $C \gg 1$ thì phương trình B.E.T (XV.55) chuyển thành phương trình Lăngmua. Thực vậy, khi đó, có thể viết :

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \frac{Cp/p_{bh}}{1+Cp/p_{bh}} = \frac{bp}{1+bp}$$

với

$$b = \frac{C}{p_{bh}} = const$$

Để xác định những hằng số C và a_m , ta đưa phương trình B.E.T (XV.55) về *dạng tuyến tính* bằng cách viết :

$$\frac{p/p_{bh}}{a(1-p/p_{bh})} = \frac{1+(C-1)p/p_{bh}}{Ca_m}$$

$$\frac{p/p_{bh}}{a(1-p/p_{bh})} = \frac{1}{Ca_m} + \frac{C-1}{Ca_m}\cdot\frac{p}{p_{bh}} \qquad \text{(XV.56)}$$

Đường biểu diễn đại lượng ở vế trái phương trình (XV.56) theo p/p_{bh} là một đường thẳng có độ dốc bằng $(C-1)/Ca_m$ và có tung độ gốc bằng $1/Ca_m$. Từ đó xác định được C và a_m.

Sau khi đã xác định được a_m, có thể tính được bề mặt riêng s của vật rắn hấp phụ theo công thức (XV.53) :

$$s = a_m N_A \omega_m$$

ω_m là diện tích chiếm bởi 1 phân tử hơi bị hấp phụ trên lớp đơn, N_A là số Avôgađrô.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *A.A.Akôpian*, Nhiệt động lực học hoá học, NXB Đại học, Matxcơva, 1963 (tiếng Nga).
2. *B.Ia.Anđrêep*, Bài giảng hoá lí, in rônêô tại trường Đại học Tổng hợp Hà Nội, năm học 1960–61 (dịch từ nguyên bản tiếng Nga).
3. *I.P.Bazarôp*, Nhiệt động lực học, NXB Khoa học kĩ thuật, Hà Nội 1975 (dịch từ nguyên bản tiếng Nga).
4. *A.I.Brôtxki*, hoá lí, t.1 và 2, NXB hoá học, Matxcơva, 1948 (tiếng Nga).
5. *M.P.Bukalôvich, I.I.Nôvicôp*, Nhiệt động lực học, NXB Chế tạo máy, Matxcơva, 1972 (tiếng Nga).
6. *V.P.Đrêvinh, Ia.A.Kalasnhicôp*, Quy tắc pha, NXB Trường ĐHTH Matxcơva, 1963 (tiếng Nga).
7. *Ia.I.Ghêraximôp* (chủ biên), Giáo trình Hoá lí, t.I NXB Hoá học, Matxcova–Lêningrat, 1964 (tiếng Nga).
8. *A.A.Jukhôvitxki, L.A.Svacxman*, Hoá lí, NXB Khoa học kĩ thuật Hà Nội, 1977 (dịch từ nguyên bản tiếng Nga).
9. *M.Kh.Karapêtchiên*, Nhiệt động lực học hoá học, NXB Hoá học, Matxcơva, 1975 (tiếng Nga).
10. *M.Kh.Karapêtchiên*, Thí dụ và bài tập Nhiệt động lực học hoá học, NXB Matxcơva, 1953 (tiếng Nga).
11. *V.A.Kirêep*, Giáo trình Hoá lí. t.2, NXBGD, Hà Nội, 1963 (dịch từ nguyên bản tiếng Nga).
12. *I.R.Krichepxki*, Những khái niệm và cơ sở nhiệt động lực học hoá học, NXB Hoá học, Matxcơva, 1962 (tiếng Nga).
13. *A.G.Xtrombec, D.P.Xemchencô*, Hoá lí, NXB Đại học, Matxcơva 1973 (tiếng Nga).

14. *R.Brdicka*, Grundlagen der physikalischen Chemie, VEB, Berlin, 1958.

15. *R.Havemann*, Einführung in die chemische Thermodynamik Berlin, 1957.

16. *G.Emschwiller*, Chimie physique, t.I, Presses universitaires de France, Paris, 1951.

17. *P.Souchay*, Chimie physique, Thermodynamique chimique, Masson, 3^{e} ed, Paris, 1968.

18. *D.E.Dodge*, Chemical engineering Thermodynamics, Mc Graw Hill, New York, 1944.

19. *G.N.Lewis, M.Randall*, Thermodynamics, 2d ed. Revised by K.S.Pitzer and L.Brewer, Mc Graw Hill, New York, 1961.

MỤC LỤC

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc: NGÔ TRẦN ÁI

Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập: VŨ DƯƠNG THỤY

Biên tập lần đầu:

NGÔ THỊ SONG HẢO

Biên tập tái bản:

NGUYỄN THANH GIANG

Trình bày bìa, vẽ hình:

ĐOÀN HỒNG

Sửa bản in:

PHÒNG SỬA BÀI (NXB GIÁO DỤC)

Chế bản:

PHÒNG CHẾ BẢN (NXB GIÁO DỤC)

GIÁO TRÌNH HÓA LÍ - TẬP HAI

NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC HÓA HỌC

Mã số : 7K493T4

In 1.500 bản, khổ 14,3 x 20,3 cm, tại Nhà in Đại học Quốc gia Hà Nội.
Số xuất bản: 502/74 - 03 CXB
In xong và nộp lưu chiểu tháng 9 năm 2004.



GIỚI THIỆU TÓM TẮT TIỂU SỬ CỐ GIÁO SƯ NGUYỄN ĐÌNH HUẾ

Giáo sư Nguyễn Đình Huề sinh ngày 27 tháng 12 năm 1920 tại Hà Nội.

Năm 1944 ông đậu cử nhân tại trường Đại học Khoa học thuộc Đại học Đông Dương (U.I). Ông giảng dạy trong lĩnh vực Hóa- Vạn (Hóa -Sinh); về sau ông chuyên tâm vào lĩnh vực Hóa lí của Hóa học. Ông làm Hiệu trưởng trường Cao đẳng Sư phạm Đông Dương cho tới năm 1954. Hòa bình lập lại, ông tình nguyện ở lại miền Bắc góp phần xây dựng chế độ mới do cụ Hồ Chí Minh lãnh đạo.Thời gian đầu ông giảng dạy Hóa lí cho Trường Đại học Sư phạm - Khoa học.Sau khi Trường Đại học Sư phạm và Đại học Tổng hợp được tách ra,ông về làm Trưởng bộ môn Hóa lí khoa Hóa học Trường Đại học Sư phạm từ năm 1958 tới lúc về hưu,1981. Cùng với những bài giảng súc tích thể hiện một trình độ rất cao về khoa học và phương pháp sư phạm, ông trực tiếp biên soạn các bộ giáo trình có giá trị cho tới ngày nay :

- Bộ Giáo trình CẤU TẠO VẬT CHẤT gồm 4 cuốn.
- Bộ Giáo trình NHIỆT ĐỘNG LỰC HÓA HỌC gồm 4 cuốn.

Ông cũng quan tâm nhiều tới các lĩnh vực Hóa lí khác như Động hóa học, Điện hóa học,...

Có sự cộng tác của các nhà Hóa học khác, ông chủ trì dịch giáo trình Hóa lí của Keriev từ tiếng Nga sang tiếng Việt. Ông tham gia biên soạn Từ điển Hóa học Nga - Anh -Việt đầu tiên.

Trong nhiều năm, ông là Trưởng tiểu ban Hóa lí trực thuộc Ủy ban Khoa học và Kĩ thuật Nhà nước, Ông cũng là ủy viên của Ủy ban này.

Về cuối đời, mặc dù bị bệnh hiểm nghèo kéo dài, ông vẫn say sưa biên soạn giáo trình, hướng dẫn nghiên cứu sinh, hoạt động khoa học .

Ngoài công tác chuyên môn, khoa học, ông còn là Chủ tịch Mặt trận Tổ quốc quận Ba Đình, Hà Nội nhiều năm.

Giáo sư Nguyễn Đình Huề là một tấm gương sáng về lòng nồng nàn yêu nước, say mê hoạt động khoa học và có nhiều đóng góp lớn cho nền giáp dục nước nhà.





Giá : 15.500đ